



TESIS - SK142502

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS
 $Mg_{1-x}Cu_x$ FOH UNTUK PEMBENTUKAN
BENZOFURAN DARI REAKSI
TRIMETILHIDROKUINON DAN ISOFITOL**

A. SIROJUL ANAM IZZA ROSYADI
NRP 1414 201 201

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



TESIS - SK142502

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
 $Mg_{1-x}Cu_x$ FOH CATALYST FOR BENZOFURAN
FORMATION FROM THE REACTION OF
TRIMETHYLHYDROQUINONE AND ISOPHYTOL**

A. SIROJUL ANAM IZZA ROSYADI
NRP 1414 201 201

SUPERVISOR
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani

MAGISTER PROGRAM
EXPERTISE FIELD OF INORGANIC CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017

**Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

**Oleh :
A. Sirojul Anam Izza Rosyadi
NRP. 1414 201 201**

**Tanggal Ujian : 6 Juli 2017
Periode Wisuda : September 2017**

Disetujui oleh :


**1. Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani
NIP. 19641224 198903 2 002**


(Pembimbing)


**2. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si.
NIP. 19730112 199802 2 001**

(Penguji)


**3. Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.
NIP. 19810128 200812 2 003**

(Penguji)


**4. Suprpto, M.Si., Ph.D.
NIP. 19720919 199802 1 002**

(Penguji)



**Dekan
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,**


**Prof. Dr. Basuki Widodo, M.Sc.
NIP. 19650605 198903 1 002**

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ UNTUK PEMBENTUKAN BENZOFURAN DARI REAKSI TRIMETILHIDROKUINON DAN ISOFITOL

Nama : A. Sirojul Anam Izza Rosyadi
NRP : 1414 201 201
Pembimbing : Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dengan variasi $x = 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; \text{ dan } 0,150$ mol melalui metode sol-gel. Katalis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraksi sinar-X (XRD), ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin-FTIR, dan diukur luas permukaannya (S_{BET}) dengan metode adsorpsi-desorpsi N_2 . Hasil karakterisasi XRD dan FTIR menunjukkan bahwa katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ memiliki struktur seperti MgF_2 dengan kestabilan termal $350^\circ C$. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan adanya fasa CuO pada katalis dengan $x = 0,100$ dan $0,150$. Luas permukaan dan keasaman katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ meningkat dengan adanya doping Cu. Aktivitas katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ diuji pada reaksi trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol. Produk dan sisa reaktan dianalisis dengan *high-performance liquid chromatography* (HPLC). Hasil analisis menunjukkan bahwa aktivitas, *yield* dan selektivitas benzofuran optimum dicapai oleh katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ dengan nilai masing-masing sebesar 78,8; 58,1 dan 73,8%. Konversi TMHQ dari katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ meningkat dengan adanya doping Cu.

Kata kunci: Katalis heterogen, MgF_2 terhidroksilasi, $MgFOH$ terdoping Cu, trimetilhidroquinon, isofitol, benzofuran.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ CATALYST FOR BENZOFURAN FORMATION FROM THE REACTION OF TRIMETHYLHYDROQUINONE AND ISOPHYTOL

Name : A. Sirojul Anam Izza Rosyadi
NRP : 1414 201 201
Supervisor : Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani

ABSTRACT

A series of Cu doped hydroxylated magnesium fluoride, $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$, with $x = 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ and $0,150$ mol has been synthesized by sol-gel method. The crystal structure of catalysts was characterized by X-ray diffraction (XRD). The acidity was determined by adsorption-desorption of pyridine followed by FTIR. The surface area (S_{BET}) was measured by adsorption-desorption of N_2 . The XRD and FTIR results showed that the crystal structure of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ catalysts is similar to MgF_2 structure with thermal stability up to 350°C . XRD characterization results showed the presence of CuO phase on the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ catalyst with $x = 0.100$ and 0.150 mol. The Cu doping increased the surface area and the acidity of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ catalysts. The activity of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ catalysts was tested on the reaction of trimethylhydroquinone (TMHQ) and isofitol. The products and the remaining reactants were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). The optimum activity, benzofuran yield and selectivity were achieved by $\text{Mg}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{FOH}$ with the THMQ conversion, benzofuran yield and selectivity were 78.8, 58.1 and 73.8% respectively. The Cu doping increased TMHQ conversion of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ catalysts.

Keywords: Heterogeneous catalyst, hydroxylated MgF_2 , Cu-doped MgFOH , trimethylhydroquinone, isophytol, benzofuran.

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, Tuhan semesta alam, yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul **“Sintesis dan Karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ untuk Pembentukan Benzofuran dari Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol”** yang merupakan syarat untuk menyelesaikan program Magister (S2) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Penyusunan tesis ini dapat terselesaikan berkat adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. rer. nat Irmina Kris Murwani selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan proposal penelitian ini.
2. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi S2 Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc selaku ketua Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Bapak Dr. Djoko Hartanto, M.Si selaku ketua laboratorium Kimia Material dan Energi.
5. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS atas segala dedikasinya.
6. Keluarga tercinta terutama orang tua yang selalu memberi dukungan dan doa.
7. Teman-teman Tim Penelitian Katalis Heterogen $MgFOH$: Mas Jopa, Kia, Irsalina, Husnul, Lika, dan Indri.
8. Teman-teman seperjuangan Prodi Pascasarjana kimia angkatan 2014 dan sahabat-sahabat saya yang telah memberikan banyak pembelajaran, masukan, dan motivasi selama menempuh masa perkuliahan maupun dalam penyelesaian tesis ini.
9. Serta semua pihak yang telah membantu dalam penulisan tesis ini.

Penulis menyadari bahwa tesis ini tidak lepas dari kekurangan dan masih jauh dari sempurna, oleh sebab itu penulis terbuka terhadap saran dan kritik yang membangun. Semoga tesis ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Juli 2017

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	3
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Manfaat Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	5
2.1. Katalis	5
2.1.1. Katalis Homogen	7
2.1.2. Katalis Heterogen	8
2.2. Keasaman Katalis	10
2.2.1. Asam Basa Lewis	10
2.2.2. Asam Basa Brønsted	11
2.2.3. Keasaman pada Katalis Heterogen	11
2.2.4. Katalis Logam Fluorida Terhidroksilasi	12
2.3. Reaksi Alkilasi Friedel-Crafts	13
2.4. Reaksi Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol	14
2.5. Benzofuran	15
2.6. Penggunaan Katalis pada Reaksi Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol	16

2.7. Metode Sol-Gel	18
2.8. Instrumentasi	20
2.8.1. Karakterisasi Struktur Kristal dengan Difraksi Sinar X (XRD) .	20
2.8.2. Penentuan Ikatan dengan Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)	22
2.8.3. Penentuan Keasaman dengan Adsorpsi Piridin-FTIR	23
2.8.4. Pengukuran Luas Permukaan dengan Adsorpsi-Desorpsi N ₂	26
2.8.5. <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (HPLC)	28
2.8.6. <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (SEM-EDX)	31
BAB 3 METODE PENELITIAN	35
3.1. Alat	35
3.2. Bahan	35
3.3. Sintesis Katalis	35
3.3.1. Sintesis Katalis MgFOH	35
3.3.2. Sintesis Katalis Mg _{1-x} Cu _x FOH	36
3.4. Karakterisasi Katalis	36
3.4.1. Karakterisasi Struktur Kristal	36
3.4.2. Penentuan Ikatan	36
3.4.3. Penentuan Keasaman	37
3.4.4. Pengukuran Luas Permukaan	37
3.5. Uji Katalisis	37
3.6. Distribusi Unsur pada Permukaan Katalis Mg _{1-x} Cu _x FOH	38
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1. Hasil Sintesis Katalis	39
4.2. Hasil Karakterisasi Xerogel	43
4.2.1. Hasil Karakterisasi Ikatan dengan Spektrofotometer Inframerah	43
4.2.2. Hasil Karakterisasi Struktur Kristal	45
4.2.3. Hasil Analisis Termal	46
4.3. Hasil Karakterisasi Katalis	48
4.3.1. Hasil Karakterisasi Ikatan dalam Katalis	48

4.3.2. Hasil Karakterisasi Struktur Kristal Katalis	49
4.3.3. Hasil Penentuan Keasaman $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	53
4.3.4. Hasil Pengukuran Luas Permukaan $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	56
4.4. Hasil Uji Katalisis pada Reaksi antara TMHQ dan Isofitol	61
4.5. Distribusi Unsur pada Permukaan Katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	71
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	75
5.1. Kesimpulan	75
5.2. Saran	75
DAFTAR PUSTAKA	77
LAMPIRAN	89
BIODATA PENULIS	105

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1. Pergeseran puncak difraktogram padatan katalis	52
Tabel 4.2. Jumlah sisi asam $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$	55
Tabel 4.3. Luas permukaan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$	58
Tabel 4.4. Volume dan diameter pori $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$	59

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Profil reaksi tanpa katalis dan reaksi dengan katalis	6
Gambar 2.2.	Tahap-tahap reaksi pada katalis heterogen	9
Gambar 2.3.	Persamaan umum reaksi alkilasi Friedel-Crafts	14
Gambar 2.4.	Mekanisme reaksi alkilasi Friedel-Crafts pada benzena dengan alkil klorida	14
Gambar 2.5.	Persamaan reaksi antara TMHQ dan isofitol	15
Gambar 2.6.	Struktur benzofuran	16
Gambar 2.7.	Tahap-tahap metode sol-gel	19
Gambar 2.8.	Difraksi sinar X oleh kristal	20
Gambar 2.9.	Skema instrumen XRD.....	21
Gambar 2.10.	Difraktogram XRD.....	22
Gambar 2.11.	Spektrum FTIR MgF_2	23
Gambar 2.12.	Interaksi piridin dengan asam.....	24
Gambar 2.13.	Spektrum adsorpsi piridin-FTIR $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	25
Gambar 2.14.	Tipe isotherm adsorpsi menurut IUPAC	26
Gambar 2.15.	Tipe histerisis menurut IUPAC	27
Gambar 2.16.	Skema rangkaian alat HPLC	29
Gambar 2.17.	Kromatogram HPLC pada pemisahan vitamin E propionat dan vitamin E asetat	31
Gambar 2.18.	Skema alat SEM	32
Gambar 2.19.	Hasil SEM lapisan MgF_2	33
Gambar 2.20.	Hasil analisis EDX $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$	33
Gambar 4.1.	Hasil sintesis logam alkoksida	41
Gambar 4.2.	Struktur $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$	42
Gambar 4.3.	Serbuk xerogel dengan Cu	43
Gambar 4.4.	Spektra inframerah xerogel dengan Cu	44
Gambar 4.5.	Difraktogram xerogel hasil sintesis dengan Cu.....	46
Gambar 4.6.	Kurva TG xerogel hasil sintesis tanpa Cu	47
Gambar 4.7.	Spektra inframerah katalis dengan doping Cu	48

Gambar 4.8. Pencocokan difraktogram	49
Gambar 4.9. Difraktogram katalis dengan doping Cu	51
Gambar 4.10. Spektra adsorpsi piridin-FTIR $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	54
Gambar 4.11. Aluran x terhadap jumlah sisi asam dalam $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	54
Gambar 4.12. Grafik adsorpsi-desorpsi N_2 $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	57
Gambar 4.13. Histogram luas permukaan katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	59
Gambar 4.14. Aluran volume dan diameter pori terhadap variasi x dalam $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	60
Gambar 4.15. Konversi, yield benzofuran dan yield produk lain katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	62
Gambar 4.16. Aluran konversi terhadap intensitas puncak difraktogram pada $2\theta = 40,4$ dan $53,5^\circ$ katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	63
Gambar 4.17. Aluran konversi terhadap keasaman Brønsted dan keasaman Lewis katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	64
Gambar 4.18. Aluran konversi terhadap luas permukaan katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	65
Gambar 4.19. Aluran yield terhadap keasaman Brønsted dan keasaman Lewis katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	66
Gambar 4.20. Selektivitas benzofuran dan selektivitas produk lain katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	67
Gambar 4.21. Aluran selektivitas terhadap keasaman Brønsted dan keasaman Lewis katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$	68
Gambar 4.22. Aluran selektivitas benzofuran terhadap volume pori dan diameter pori.....	69
Gambar 4.23. Usulan mekanisme pembentukan benzofuran	70
Gambar 4.24. Hasil EDX	72
Gambar 4.25. Hasil SEM dan mapping katalis $MgFOH$	72
Gambar 4.26. Hasil SEM dan mapping katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$	73

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	Skema kerja	89
Lampiran B.	<i>Database Powder Diffraction File</i> (PDF)	91
Lampiran C.	Penentuan Integrasi Puncak Spektra Adsorpsi Piridin-FTIR	93
Lampiran D.	Hasil Analisis Adsorpsi-Desorpsi N ₂	94
Lampiran E.	Hasil Analisis HPLC	98
Lampiran F.	Hasil Karakterisasi SEM-EDX Katalis Mg _{0,975} Cu _{0,025} FOH	103

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Katalis adalah zat yang digunakan untuk mempercepat laju reaksi tetapi tidak dikonsumsi di dalam reaksi tersebut. Katalis dapat mempercepat laju reaksi dengan cara menyediakan jalur reaksi baru dengan energi aktivasi yang lebih rendah (Atkins dkk., 2009). Katalis telah lama digunakan pada reaksi industri. Penggunaan katalis telah dikenal pada abad ke-17. Kini katalis digunakan pada reaksi di berbagai industri (Lloyd, 2011). Penggunaan katalis bertujuan untuk meningkatkan efisiensi reaksi. Selain meningkatkan laju reaksi, penggunaan katalis dapat meningkatkan konversi, selektivitas terhadap produk, serta membuat reaksi dapat berlangsung pada kondisi yang lebih mudah dicapai (Busca, 2014).

Katalis dapat berupa katalis homogen atau katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang berada pada fasa yang sama dengan fasa reaktan. Zat yang dapat digunakan sebagai katalis homogen antara lain adalah HCl, H₂SO₄, kompleks logam, ion logam, kompleks organologam dan enzim (Moulijn dkk., 1993). Katalis homogen memiliki aktivitas dan selektivitas tinggi. Selain itu, katalis homogen juga lebih memudahkan transfer panas pada campuran reaktan (Atkins dkk., 2009). Namun katalis homogen memiliki beberapa kekurangan. Katalis homogen sulit dipisahkan karena berada pada fasa yang sama dengan produk. Proses pemisahan katalis homogen menimbulkan banyak limbah kimia yang mengakibatkan proses reaksi secara keseluruhan menjadi kurang ramah lingkungan (Benaglia, 2009). Katalis homogen sering bersifat korosif. Akibatnya dibutuhkan reaktor dengan bahan antikorosi yang harganya lebih mahal. Katalis homogen juga sulit diregenerasi, sehingga tidak dapat digunakan secara berulang (Wilson dan Lee, 2013). Berbagai kekurangan tersebut mendorong penggunaan katalis homogen untuk beralih ke penggunaan katalis heterogen.

Katalis heterogen adalah katalis yang berada pada fasa yang berbeda dengan fasa reaktan. Katalis heterogen umumnya berupa padatan. Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan. Proses pemisahan katalis heterogen dari produk

reaksi dapat dilakukan dengan lebih mudah daripada pemisahan katalis homogen. Proses pemisahan yang lebih mudah membuat reaksi dengan katalis heterogen menjadi lebih murah dan lebih ramah lingkungan. Katalis heterogen memiliki kestabilan termal yang tinggi (Atkins dkk., 2009). Katalis heterogen lebih tidak korosif, sehingga tidak membutuhkan penggunaan reaktor berbahan khusus. Katalis heterogen juga lebih mudah diregenerasi. Hal ini memungkinkan katalis heterogen untuk digunakan secara berulang, sehingga dapat menekan biaya reaksi (Wilson dan Lee, 2013). Berbagai kelebihan tersebut membuat katalis heterogen banyak digunakan di berbagai industri. Hampir 85% reaksi di industri kini telah menggunakan katalis heterogen (Busca, 2014).

Reaksi trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol adalah salah satu reaksi yang menggunakan katalis. Reaksi ini menghasilkan 2 produk dominan yaitu α -tokoferol dan benzofuran (Wang dan Xu, 2004). Senyawa α -tokoferol termasuk dalam golongan vitamin E yang merupakan nutrisi mikro penting bagi manusia dan hewan karena berfungsi untuk menjaga kestabilan membran sel (Finkelshtein dkk., 2016). Sementara itu, produk yang lain yaitu benzofuran yang merupakan senyawa heterosiklik gabungan antara cincin benzena dengan cincin furan adalah struktur yang banyak ditemukan dalam berbagai senyawa organik alami (Sun dkk., 2014). Benzofuran dapat digunakan untuk menghasilkan berbagai senyawa turunan benzofuran yang telah dikenal memiliki banyak kegunaan. Senyawa turunan benzofuran dapat digunakan sebagai sensor *fluorescent*, oksidan, antioksidan (Ameri dkk., 2015), zat anti kanker (El-Karim dkk., 2015), anti jamur dan mikroba (Liu dkk., 2011), serta penghambat masuknya virus ke dalam sel (Xie dkk., 2014).

Beberapa jenis katalis heterogen telah digunakan pada reaksi TMHQ dan isofitol. Wang dan Xu (2004) menggunakan katalis Nafion/SiO₂ yang hasilnya adalah diperoleh aktivitas dan selektivitas tinggi terhadap α -tokoferol, tetapi katalis menunjukkan penurunan aktivitas yang signifikan saat digunakan kembali. Bonrath dkk. (2007) menggunakan katalis dari senyawa triflat logam tanah jarang. Namun penggunaan logam tanah jarang yang sulit didapatkan membuat proses sintesis katalis menjadi mahal. Selanjutnya Xing dkk. (2009) melaporkan penggunaan *sulfonic acid-ionic liquid*, tetapi penggunaan katalis ini membutuhkan kondisi

superkritik. Katalis lain yang telah digunakan pada reaksi TMHQ dan isofitol adalah ZnCl_2 seperti yang telah dilaporkan oleh Gömöry dkk. (2011).

Menurut Schager dan Bonrath (2000) reaksi TMHQ dengan isofitol mengikuti mekanisme reaksi Friedel-Crafts yang dapat berlangsung dengan katalis asam. Oleh karena itu, keasaman menjadi faktor penting dalam penentuan katalis yang tepat bagi reaksi ini. Keasaman katalis dapat berasal dari sisi asam Lewis, sisi asam Brønsted, atau kombinasi dari sisi asam Lewis dan Brønsted. Coman dkk. (2008) telah melaporkan penggunaan katalis AlF_3 terhidroksilasi pada reaksi TMHQ dan isofitol yang hasilnya menunjukkan bahwa selektivitas α -tokoferol dipengaruhi oleh kekuatan asam serta kombinasi sisi asam Lewis dan Brønsted pada katalis.

1.2. Rumusan Masalah

Katalis berbasis MgF_2 telah digunakan pada reaksi TMHQ dan isofitol (Candu dkk., 2011; Setyawati, 2010; Indrayanah, 2011). Kekuatan asam dan kombinasi asam Lewis/Brønsted merupakan faktor yang berpengaruh pada reaksi tersebut, terutama pada selektivitas produknya. Katalis berbasis MgF_2 yang telah digunakan umumnya memiliki selektivitas tinggi terhadap α -tokoferol, sedangkan katalis yang memiliki selektivitas tinggi terhadap benzofuran belum banyak dilaporkan. Menurut Kemnitz dkk. (2011) MgF_2 hanya memiliki sisi asam Lewis dengan kekuatan sedang. Adapun pembentukan benzofuran membutuhkan keasaman Lewis dan Brønsted yang tinggi. Oleh karena itu, perlu dilakukan peningkatan keasaman Lewis dan penambahan sisi asam Brønsted agar katalis MgF_2 bersifat aktif dan selektif terhadap benzofuran.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan katalis heterogen yang mempunyai keasaman padatan kombinasi asam Lewis dan Brønsted dengan rumus umum $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ yang memiliki aktivitas yang tinggi dalam reaksi TMHQ dengan isofitol dan selektivitas tinggi terhadap benzofuran.

1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat menambah pengetahuan mengenai katalis yang memiliki kombinasi sisi asam Lewis dan Brønsted. Selain itu, katalis heterogen yang dihasilkan diharapkan dapat mengurangi tingkat pencemaran lingkungan akibat penggunaan katalis homogen pada reaksi TMHQ dengan isofitol.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1. Katalis

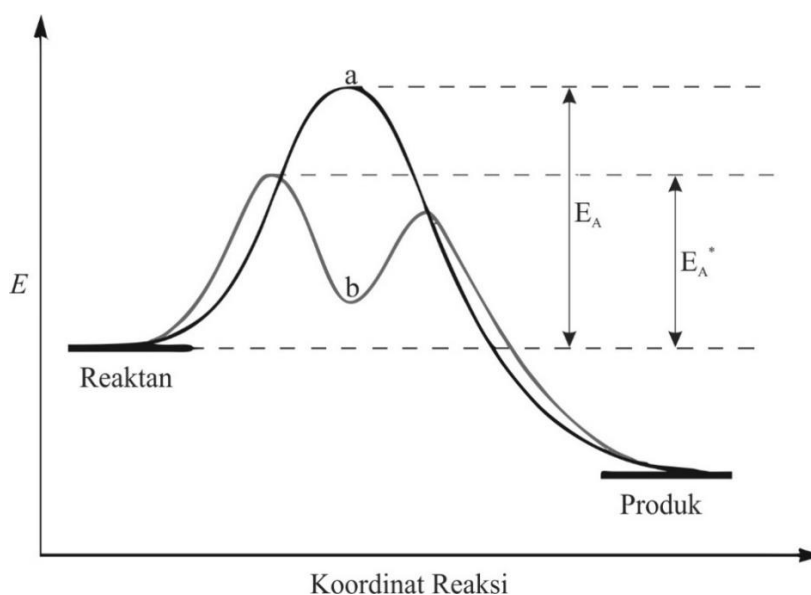
Katalis adalah zat yang dapat mempercepat reaksi kimia tetapi tidak dikonsumsi di dalam reaksi tersebut (Atkins dkk., 2009). Katalis terlibat dalam reaksi, tetapi akan diperoleh kembali di akhir reaksi. Katalis banyak digunakan dalam industri bahan kimia, misalnya pada produksi asam sulfat, amonia, dan pengolahan minyak bumi. Diperkirakan 85-90% produk kimia dihasilkan melalui reaksi dengan bantuan katalis. Katalis juga digunakan dalam berbagai proses lain terutama untuk menciptakan proses yang lebih ramah lingkungan, misalnya penggunaan konverter katalitik pada kendaraan.

Katalis meningkatkan laju reaksi dengan menyediakan jalur reaksi baru dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Profil reaksi yang menunjukkan perbandingan antara energi aktivasi reaksi tanpa katalis dengan energi aktivasi reaksi dengan katalis dapat dilihat pada Gambar 2.1. Katalis tidak mempengaruhi konstanta kesetimbangan maupun perubahan energi bebas dalam reaksi. Katalis hanya mempengaruhi kinetika reaksi, bukan termodinamika reaksi (Niemantsverdriet dan Schlögl, 2013). Dengan demikian, katalis tidak akan mengubah nilai kesetimbangan suatu reaksi. Katalis juga tidak dapat membuat reaksi yang tidak spontan berubah menjadi spontan.

Katalis yang baik memiliki beberapa parameter. Menurut Misono (2013) ada 3 parameter penting yang harus diperhatikan dalam penentuan kualitas katalis, yaitu: (1) aktivitas, (2) selektivitas, dan (3) daya tahan. Aktivitas adalah kemampuan katalis untuk mengubah reaktan menjadi produk. Jika suatu reaksi hanya berjalan lambat atau bahkan tidak terjadi sama sekali tetapi dapat terjadi dengan adanya katalis, maka katalis tersebut dikatakan aktif. Aktivitas katalis dapat dinyatakan dalam Turn Over Frequency (TOF). TOF dinyatakan dengan persamaan

$$f = \frac{v}{[Q]} \quad (2.1)$$

dengan f adalah TOF, v adalah laju reaksi, dan $[Q]$ adalah konsentrasi katalis. Katalis dengan TOF yang tinggi dikatakan memiliki aktivitas yang tinggi karena artinya katalis dapat memberikan perubahan laju reaksi yang besar meskipun hanya dalam konsentrasi yang kecil.



Gambar 2.1 Profil (a) reaksi tanpa katalis dan (b) reaksi dengan katalis (Housecroft dan Sharpe, 2012)

Parameter kedua yang menentukan kualitas katalis adalah selektivitas. Selektivitas adalah kemampuan katalis mengarahkan reaksi ke arah pembentukan suatu produk tertentu. Suatu reaksi umumnya dapat menghasilkan beberapa kemungkinan produk. Penggunaan katalis yang baik dapat membuat reaksi menghasilkan lebih banyak produk yang diharapkan dengan sesedikit mungkin produk samping (Atkins dkk., 2009). Penggunaan katalis dengan selektivitas yang tinggi sangat membantu dalam suatu reaksi terutama jika produk yang diharapkan secara termodinamika lebih sulit terbentuk daripada produk samping (Busca, 2014).

Parameter ketiga yang menentukan kualitas katalis adalah daya tahan. Daya tahan menunjukkan seberapa lama katalis dapat digunakan dalam reaksi. Meskipun katalis tidak dikonsumsi selama reaksi, tetapi katalis tetap mengalami perubahan selama penggunaannya. Perubahan yang terjadi semakin besar seiring dengan semakin lamanya pemakaian katalis. Perubahan tersebut mengakibatkan penurunan

aktivitas katalis. Katalis yang digunakan suatu saat harus diganti dengan katalis yang baru ketika penurunan aktivitas yang terjadi sudah tidak dapat ditoleransi. Katalis dengan daya tahan tinggi sangat diharapkan, terutama jika katalis dibuat dengan proses atau unsur penyusun yang mahal (Misono, 2013).

Katalis dapat digolongkan berdasarkan fasanya menjadi katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang fasanya sama dengan fasa reaktan, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang fasanya berbeda dengan fasa reaktan (Atkins dkk., 2009). Katalis dapat dibuat dari berbagai jenis material, sehingga dapat pula digolongkan berdasarkan material penyusunnya. Berdasarkan material penyusunnya, katalis dapat digolongkan menjadi katalis logam, logam oksida, unsur khas, senyawa koordinasi, dan biokatalis (Misono, 2013).

2.1.1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang berada pada fasa yang sama dengan reaktan. Katalis homogen umumnya berupa cairan. Senyawa yang dapat digunakan sebagai katalis homogen antara lain adalah senyawa dari golongan asam basa Brønsted maupun Lewis, kompleks logam dan organologam, ion logam, senyawa organik serta enzim (Moulijn dkk., 1993). Katalis homogen telah digunakan pada berbagai reaksi. Misalnya penggunaan katalis homogen $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (katalis Wilkinson) pada hidrogenasi alkena, kompleks $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ pada sintesis asam asetat, dan $\text{HCo}(\text{CO})_3$ pada hidroformilasi (Housecroft dan Sharpe, 2012).

Katalis homogen memiliki beberapa kelebihan. Katalis homogen memiliki selektivitas yang tinggi terhadap produk yang diinginkan. Katalis homogen juga memiliki aktivitas yang tinggi. Molekul katalis homogen dapat larut dalam campuran reaktan, sehingga setiap sisi aktif katalis dapat dijangkau oleh reaktan. Katalis homogen lebih mudah mentransfer panas daripada katalis heterogen. Karena itu, katalis homogen lebih banyak digunakan untuk reaksi eksoterm pada industri berskala besar (Atkins dkk., 2009). Namun penggunaan katalis homogen juga memiliki beberapa kekurangan.

Kekurangan katalis homogen antara lain adalah diperlukannya proses pemisahan dari campuran reaksi. Hal ini tidak menguntungkan dalam proses

industri karena proses pemisahan ini mengakibatkan adanya tambahan biaya, sehingga akan mengurangi nilai ekonomis proses tersebut. Katalis homogen umumnya bersifat korosif, sehingga membutuhkan reaktor dengan desain khusus. Katalis homogen umumnya juga berbahaya bagi lingkungan. Akibatnya, limbah katalis membutuhkan pengolahan sebelum dibuang agar tidak mencemari lingkungan. Katalis homogen tidak dapat digunakan pada reaktor flow, padahal jenis reaktor tersebut lebih ekonomis untuk digunakan pada proses industri (Benaglia, 2009). Akibat berbagai kekurangan tersebut, penggunaan katalis homogen pada berbagai proses industri mulai digantikan dengan penggunaan katalis heterogen.

2.1.2. Katalis Heterogen

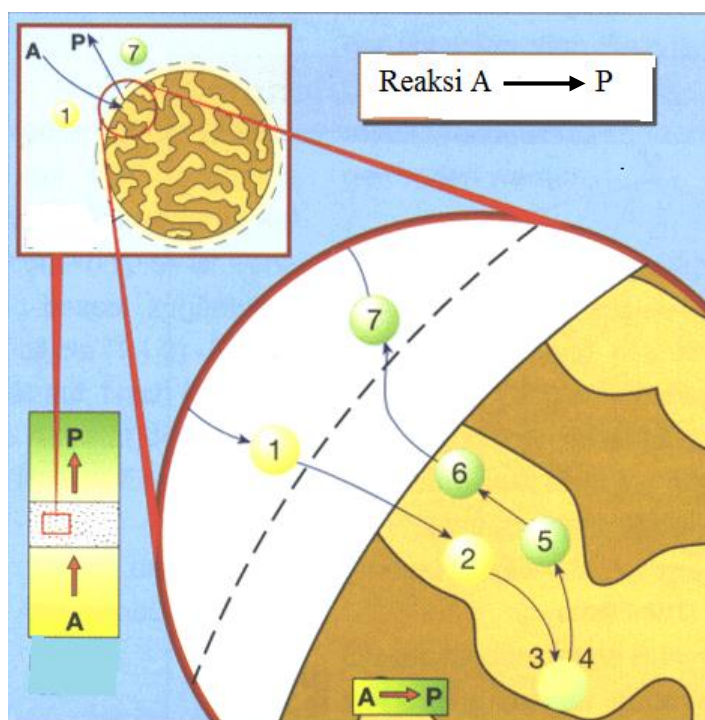
Katalis heterogen adalah katalis yang berada pada fasa yang berbeda dengan reaktan. Katalis heterogen umumnya berupa padatan. Katalis heterogen dapat terdiri dari beberapa komponen meliputi komponen utama, promotor, dan pendukung. Komponen utama adalah sisi aktif dari katalis yang berperan langsung dalam katalisis. Promotor adalah komponen yang meningkatkan kinerja dari komponen utama. Pendukung adalah komponen yang digunakan untuk mendispersikan komponen utama maupun promotor (Misono, 2013).

Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan dibandingkan katalis homogen. Katalis heterogen berada pada fasa yang berbeda dengan reaktan, sehingga proses pemisahannya lebih mudah daripada pemisahan katalis homogen. Katalis heterogen dapat bertahan pada suhu yang lebih tinggi daripada katalis homogen. Hal ini membuat katalis heterogen dapat diaplikasikan pada rentang suhu operasi yang lebih lebar. Reaksi dengan katalis heterogen yang dilakukan pada suhu yang lebih tinggi sering menghasilkan produk yang lebih banyak daripada reaksi dengan katalis homogen yang dilakukan pada suhu yang lebih rendah (Atkins dkk., 2009). Katalis heterogen juga lebih ramah lingkungan serta lebih mudah diregenerasi. Kemudahan dalam proses regenerasi membuat katalis heterogen dapat digunakan berulang kali, sehingga dapat mengurangi biaya reaksi serta limbah katalis (Benaglia, 2009).

Reaksi pada katalis heterogen terjadi melalui beberapa tahap. Menurut Ertl dkk. (2008), tahap tersebut meliputi:

1. Difusi reaktan melewati daerah batas di sekeliling partikel katalis
2. Difusi reaktan di dalam pori-pori partikel katalis menuju sisi aktif katalis
3. Adsorpsi reaktan pada sisi aktif katalis
4. Reaksi di sisi aktif katalis
5. Desorpsi produk dari sisi aktif katalis
6. Difusi produk di dalam pori-pori katalis menuju ke luar partikel katalis
7. Difusi produk ke luar partikel katalis melewati daerah batas

Tahap-tahap tersebut diilustrasikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Tahap-tahap reaksi pada katalis heterogen (Fonds der Chemischen Industrie, 1996)

Katalis heterogen dapat disintesis melalui berbagai metode. Busca (2014) menggolongkan metode sintesis katalis heterogen menjadi dua kelompok, yaitu metode kering dan metode basah. Metode sintesis yang termasuk dalam metode kering antara lain adalah dekomposisi termal, solid-state wetting, dan solid-state

ion exchange. Metode sintesis yang termasuk dalam metode basah antara lain adalah pengendapan, sol-gel, solvothermal, impregnasi, adsorpsi, pertukaran ion, dan grafting. Dari berbagai metode tersebut, metode sol-gel sesuai untuk digunakan dalam sintesis katalis karena memiliki beberapa kelebihan yang salah satunya adalah dapat menghasilkan material dengan porositas yang tinggi.

2.2. Keasaman Katalis

Keasaman katalis merupakan faktor yang penting pada beberapa reaksi. Keasaman katalis dapat berasal dari sisi asam Lewis atau sisi asam Brønsted.

2.2.1. Asam Basa Lewis

Konsep asam basa Lewis mendefinisikan spesi sebagai asam atau basa berdasarkan kemampuan menerima atau menerima pasangan elektron. Asam Lewis adalah spesi yang dapat menerima pasangan elektron, sedangkan basa Lewis adalah spesi yang dapat memberikan pasangan elektron. Spesi yang dimaksud dapat berupa atom, ion, atau molekul. Konsep asam Lewis memiliki penerapan yang lebih luas daripada konsep asam Brønsted. Konsep asam Lewis dapat mencakup berbagai spesi, tidak hanya terbatas pada spesi yang memiliki atom H atau spesi yang berada dalam pelarut air. Contoh reaksi asam basa Lewis adalah reaksi antara BF_3 dan NH_3 . Pada reaksi ini BF_3 berperan sebagai asam Lewis, sedangkan NH_3 yang mendonorkan pasangan elektronnya berperan sebagai basa Lewis (Petrucci dkk., 2010). Contoh lainnya adalah reaksi antara boron triklorida dengan dietil eter di mana boron triklorida berperan sebagai asam Lewis, sedangkan dietil eter berperan sebagai basa Lewis (Tro, 2013).

Spesi yang dapat berperan sebagai asam Lewis adalah berbagai spesi yang memiliki orbital kosong yang dapat digunakan untuk menerima pasangan elektron. Contoh dari asam Lewis antara lain adalah kation seperti Al^{3+} , Fe^{3+} dan Mg^{2+} serta berbagai senyawa yang atom pusatnya masih memiliki orbital kosong seperti BF_3 dan AlCl_3 . Spesi yang dapat berperan sebagai basa Lewis adalah spesi yang memiliki pasangan elektron bebas. Contoh basa Lewis antara lain adalah anion seperti F^- , Cl^- dan O^{2-} serta berbagai senyawa yang memiliki pasangan elektron bebas seperti H_2O , NH_3 dan piridin.

2.2.2. Asam Basa Brønsted

Konsep asam basa Brønsted mendefinisikan asam basa berdasarkan transfer ion H^+ . Karena ion H^+ hanya berupa proton, maka konsep asam basa Brønsted juga sering disebut sebagai konsep asam basa berdasarkan transfer proton. Asam Brønsted adalah spesi yang dapat memberikan proton, sedangkan basa Brønsted adalah spesi yang dapat menerima proton. Konsep asam Brønsted memiliki cakupan yang lebih sempit daripada konsep asam Lewis. Konsep asam Brønsted hanya dapat diterapkan pada spesi yang memiliki atom H. Contoh asam Brønsted antara lain adalah HCl, HF, CH_3COOH , HNO_3 dan H_2SO_4 . Contoh basa Brønsted antara lain adalah H_2O dan NH_3 .

Berdasarkan definisi asam basa Brønsted, asam dan basa selalu terjadi secara bersamaan dalam reaksi asam basa. Reaksi asam basa Brønsted akan menghasilkan asam basa baru yang disebut asam konjugasi dan basa konjugasi. Asam yang telah memberikan proton berubah menjadi basa konjugasi, sedangkan basa yang telah menerima proton berubah menjadi asam konjugasi (Tro, 2013). Contohnya adalah reaksi asam basa antara HCl dan H_2O yang menghasilkan produk Cl^- dan H_3O^+ . Pada reaksi ini HCl dan Cl^- merupakan pasangan asam dan basa konjugasi, sedangkan H_2O dan H_3O^+ merupakan pasangan basa dan asam konjugasi.

2.2.3. Keasaman pada Katalis Heterogen

Konsep asam basa Lewis dan Brønsted dapat diterapkan pada padatan. Padatan asam adalah padatan yang dapat mendonorkan proton atau menerima pasangan elektron. Sisi yang berperan sebagai asam melalui penerimaan pasangan elektron disebut sisi asam Lewis, sedangkan sisi yang berperan sebagai asam melalui donor proton disebut sisi asam Brønsted. Contoh material yang merupakan padatan asam meliputi banyak senyawa dari berbagai golongan antara lain adalah lempung alami kaolin, bentonit, attapulgit dan montmorillonite; zeolit X, Y, A dan H-ZSM; asam H_2SO_4 , H_3PO_4 atau $CH_3(COOH)$ berpendukung silika atau alumina; logam oksida ZnO, CdO, Al_2O_3 , CeO_2 dan ThO_2 ; serta logam sulfida CdS dan ZnS.

Penggunaan padatan asam sebagai katalis heterogen telah dilakukan pada berbagai reaksi untuk menggantikan katalis asam homogen.

Jumlah sisi asam pada padatan dinyatakan dalam mmol sisi asam per satuan berat atau luas area dari padatan tersebut. Besaran ini disebut sebagai keasaman. Keasaman padatan diukur berdasarkan jumlah basa yang dapat bereaksi dengan sisi asam (Tanabe dkk., 1990).

Sisi asam Lewis pada padatan berasal dari atom logam di permukaan padatan yang berada pada kondisi tidak jenuh. Karena berada dalam kondisi tidak jenuh, atom logam tersebut memiliki orbital kosong yang dapat digunakan untuk menerima pasangan elektron (Hattori, 2014). Contoh reaksi yang menggunakan sisi asam Lewis antara lain adalah hidroaminasi selektif sikloheksena (Ng dkk., 2014), sintesis 1,1-diasetat (Rahmatpour dan Mohammadian, 2013), isomerisasi glukosa (Harris dkk., 2016) dan sintesis biodiesel (Chen dkk., 2014).

Sisi asam Brønsted pada padatan dapat berasal dari asam berpendukung, gugus fungsi asam yang diikatkan pada permukaan padatan, atau gugus hidroksil asam. Asam berpendukung adalah bentuk yang paling sederhana dari sisi asam Brønsted pada padatan. Contohnya adalah H_3PO_4 dan HClO_4 berpendukung silika. Contoh sisi asam Brønsted berupa gugus asam adalah gugus $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ pada resin Nafion. Gugus hidroksil di permukaan logam oksida juga dapat berperan sebagai sisi asam Brønsted. Contoh reaksi yang menggunakan sisi asam Brønsted antara lain adalah sintesis keton β -asetamido (Rafiee dkk., 2006), sintesis 3,4-dihidropirimidinon, asetilasi karbohidrat (Kaur dkk., 2015), sintesis pirido[2,3-b]pirazin, sintesis kuinoksalin (Kumbhar dkk., 2012) dan dibenzoilasi bifenil (Poh dkk., 2006).

2.2.4. Katalis Logam Fluorida Terhidroksilasi

Keasaman pada katalis dapat berasal dari sisi asam Lewis atau Brønsted. Keasaman katalis dapat pula berasal dari kombinasi kedua sisi asam tersebut. Contoh katalis dengan keasaman yang berasal dari kombinasi sisi asam Lewis dan Brønsted adalah katalis logam fluorida terhidroksilasi.

Katalis logam fluorida terhidroksilasi memiliki rumus umum $\text{MF}_{n-x}(\text{OH})_x$. Katalis ini dapat disintesis melalui kombinasi metode sol-gel hidrolitik dan

fluorolitik. Katalis ini memiliki struktur berlapis dengan bagian dalam memiliki struktur murni MF_n, sedangkan bagian permukaannya memiliki struktur yang telah terhidroksilasi (Candu dkk., 2011). Atom logam di permukaan katalis ini berperan sebagai sisi asam Lewis, sedangkan gugus hidroksil berperan sebagai sisi asam Brønsted (Célérier dan Richard, 2015).

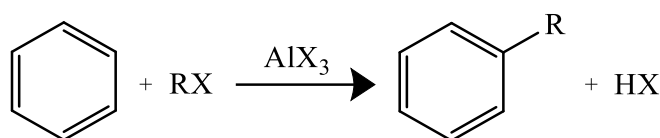
Katalis logam fluorida terhidroksilasi memiliki sifat yang menarik yaitu memiliki keasaman yang dapat diatur (Troncea dkk., 2011). Rasio sisi asam Lewis dan Brønsted dari katalis ini dapat diatur dengan menyesuaikan rasio HF dan air yang digunakan pada saat sintesis. Dengan kemampuan ini maka keasaman katalis logam fluorida terhidroksilasi dapat disesuaikan dengan keasaman yang dibutuhkan oleh suatu reaksi.

Penggunaan katalis logam fluorida terhidroksilasi telah dilakukan pada beberapa reaksi. Frouiri dkk. (2015) telah menggunakan katalis AlF_{3-x}(OH)_x pada reaksi asilasi 2-metilfuran dengan asam asetat anhidrat. Pada reaksi tersebut, katalis AlF_{3-x}(OH)_x menunjukkan aktivitas yang tinggi. Pada penelitian sebelumnya, Telleria dkk. (2013) berhasil menggunakan katalis MgF₂ terhidroksilasi pada reaksi dehidrasi d-xilosa menjadi furfural, sementara Wuttke dkk. (2012) menggunakannya pada reaksi sakarisasi selulosa menjadi glukosa. Katalis MgF₂ terhidroksilasi juga telah digunakan oleh Troncea dkk., (2011) pada reaksi asetilasi gliserol.

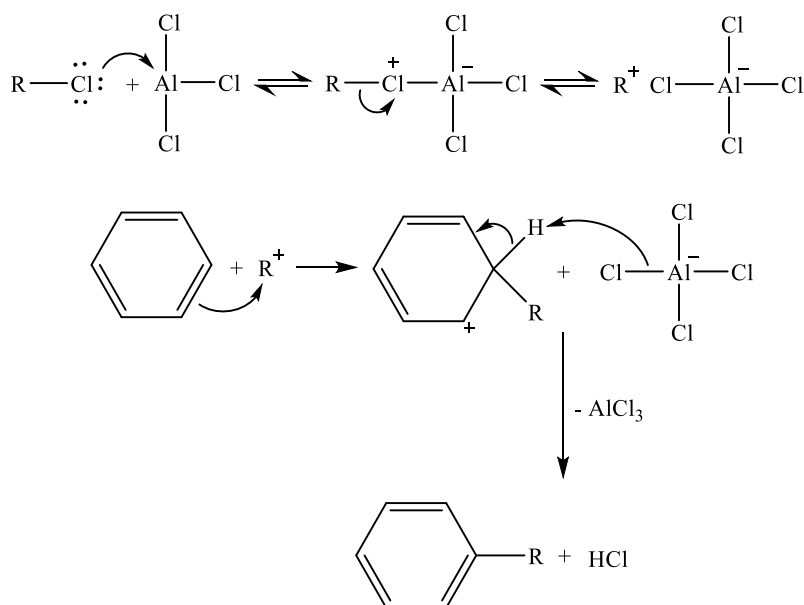
2.3. Reaksi Alkilasi Friedel-Crafts

Reaksi alkilasi Friedel-Crafts adalah reaksi substitusi gugus alkil pada hidrokarbon aromatik. Reaksi ini ditemukan oleh Charles Friedel dan James Crafts pada tahun 1877. Kedua ilmuwan tersebut menemukan bahwa campuran antara benzena, alkil halida dan AlCl₃ akan menghasilkan senyawa alkil benzena (Brown dan Poon, 2014). Persamaan umum reaksi alkilasi Friedel-Crafts dapat dilihat pada Gambar 2.3, sedangkan contoh mekanisme reaksi alkilasi Friedel-Crafts pada benzena dengan alkil klorida dan katalis AlCl₃ dapat dilihat pada Gambar 2.4. Mekanisme reaksi alkilasi Friedel-Crafts diawali dengan reaksi antara alkil halida dengan katalis yang menghasilkan senyawa dengan ion karbonium. Senyawa yang terbentuk ini kemudian bereaksi dengan elektron dari cincin

aromatik dan menghasilkan senyawa ion karbonium baru dengan muatan positif yang terdelokalisasi pada cincin aromatik. Selanjutnya senyawa intermediat tersebut akan melepaskan proton, sehingga diperoleh produk akhir berupa senyawa aromatik yang tersubstitusi gugus alkil (McMurry, 2015).



Gambar 2.3 Persamaan umum reaksi alkilasi Friedel-Crafts (X = Cl, Br)



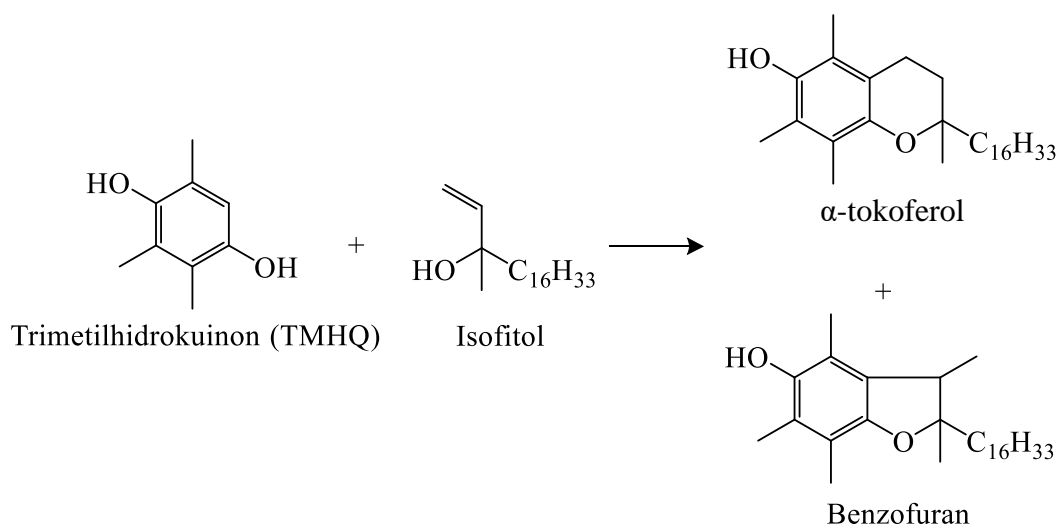
Gambar 2.4 Mekanisme reaksi alkilasi Friedel-Crafts pada benzena dengan alkil klorida

2.4. Reaksi Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol

Reaksi trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol menghasilkan 2 produk dominan, yaitu α -tokoferol dan benzofuran (Schager dan Bonrath, 2000). Senyawa α -tokoferol adalah salah satu senyawa dalam golongan vitamin E. Pada manusia dan hewan, α -tokoferol merupakan nutrisi mikro yang memiliki fungsi penting dalam menjaga kestabilan membran sel (Finkelshtein dkk., 2016). Selain itu, α -tokoferol memiliki kemampuan antioksidan, sehingga banyak dimanfaatkan dalam berbagai industri. Penggunaan α -tokoferol telah dilakukan pada industri

makanan, farmasi dan kosmetik (Gömöry dkk., 2011). Produk selanjutnya yang dapat diperoleh dari reaksi TMHQ dan isofitol adalah benzofuran. Benzofuran adalah senyawa heterosiklik yang merupakan gabungan dari cincin benzena dan furan. Struktur benzofuran banyak ditemukan pada berbagai senyawa organik alami (Sun dkk., 2014).

Reaksi TMHQ dengan isofitol terjadi melalui 2 tahap reaksi, yaitu alkilasi Friedel-Crafts dan kondensasi. Reaksi ini dapat dibantu dengan katalis asam, baik yang berupa asam Lewis maupun asam Brønsted (Schager dan Bonrath, 1999). Persamaan reaksi TMHQ dengan isofitol dapat dilihat pada Gambar 2.5.

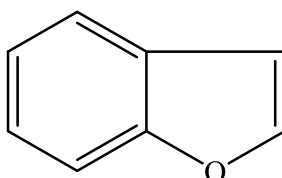


Gambar 2.5 Persamaan reaksi TMHQ dengan isofitol

2.5. Benzofuran

Benzofuran merupakan senyawa heterosiklik yang terdiri dari gabungan antara cincin benzena dan cincin furan. Senyawa ini tidak berwarna dan memiliki aroma khas. Benzofuran dapat larut dalam etanol, tetapi tidak larut dalam air (Collin dan Höke, 2000). Struktur benzofuran dapat dilihat pada Gambar 2.6. Struktur benzofuran banyak ditemukan pada berbagai senyawa alami (Sun dkk., 2014). Contoh senyawa alami yang memiliki struktur benzofuran adalah senyawa (E)-5,6-dihidroksi-7-metil-3-propilidenaisobenzofuran-1(3H)-on dan 5,6-dihidroksi-3-(1-hidroksietil)-7-metilisobenzofuran-1(3H)-on yang diekstraksi dari jamur *Aspergillus* sp. yang terdapat pada daun tanaman *Sonneratia apetala*

(Liu dkk., 2015). Benzofuran merupakan struktur penting dalam sintesis senyawa organik. Benzofuran dapat digunakan sebagai struktur dasar untuk mensintesis berbagai senyawa turunan benzofuran yang telah diketahui memiliki banyak potensi kegunaan (Khanam dan Shamsuzzaman, 2015).



Gambar 2.6 Struktur Benzofuran

Banyak senyawa turunan benzofuran yang memiliki aktivitas biologis, sehingga sering digunakan dalam bidang medis dan farmasi (Heravi dkk., 2017). Yadav dkk. (2014) telah mensintesis senyawa turunan benzofuran yang dapat digunakan sebagai zat anti inflamatori. Kemudian Xie dkk. (2014) mensintesis senyawa turunan benzofuran sebagai zat anti parasit dan mikroba. Senyawa turunan benzofuran dapat digunakan pada terapi pengobatan. Marquès dkk. (2016) telah mensintesis senyawa turunan benzofuran yang dapat digunakan pada terapi ankilosis. Senyawa turunan benzofuran telah digunakan pula sebagai sensor fluorescent, oksidan dan antioksidan (Ameri dkk., 2015). Berbagai potensi dari senyawa turunan benzofuran terus mendorong dilakukannya penelitian dalam sintesis benzofuran dan berbagai senyawa turunannya. Salah satu penelitian yang dilakukan adalah pengembangan metode sintesis benzofuran dari bahan dasar yang mudah diperoleh serta penggunaan katalis (Liao dkk., 2016).

2.6. Penggunaan Katalis pada Reaksi Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol

Penggunaan katalis telah dilakukan pada reaksi TMHQ dengan isofitol untuk meningkatkan laju reaksi serta konversi. Pada skala industri, katalis yang banyak digunakan pada reaksi ini adalah katalis asam homogen. Katalis asam yang digunakan berupa asam Lewis seperti AlCl_3 dan BF_3 , asam Brønsted seperti HCl dan asam karboksilat, atau kombinasi asam Lewis dan Brønsted seperti kombinasi

asam borat dengan asam karboksilat (Schager dan Bonrath, 1999). Namun seperti penggunaan katalis homogen pada umumnya, penggunaan katalis homogen asam pada reaksi ini menimbulkan beberapa masalah yaitu konsumsi katalis yang tinggi, korosi pada reaktor, kontaminasi limbah air oleh asam atau ion logam, serta kesulitan dalam memisahkan produk dari campuran reaksi (Wang dan Xu, 2004).

Katalis heterogen mulai digunakan untuk mengatasi masalah yang timbul akibat penggunaan katalis homogen pada reaksi antara TMHQ dengan isofitol. Schager dan Bonrath (1999) telah melaporkan penggunaan Nafion NR 50 yang merupakan asam Brønsted kuat sebagai katalis heterogen asam pada reaksi TMHQ dengan isofitol. Hasilnya adalah diperoleh konversi sebesar 95% dengan produk dominan adalah α -tokoferol. Wang dan Xu, (2004) melaporkan penggunaan katalis Nafion/SiO₂ dan hasilnya adalah katalis ini memiliki aktivitas dan dapat memberikan *yield* α -tokoferol yang lebih tinggi daripada Nafion NR 50. *Yield* α -tokoferol dengan katalis Nafion/SiO₂ mencapai 98,4% sementara katalis Nafion NR 50 hanya menghasilkan *yield* 85,7% pada kondisi reaksi yang sama.

Penggunaan katalis heterogen asam Lewis pada reaksi TMHQ dengan isofitol telah dilakukan oleh Coman dkk. (2007). Coman dkk. menggunakan katalis Sn triflat-silika (SnTf-UVM-7) yang hasilnya adalah katalis tersebut memberikan aktivitas tinggi dengan produk dominan juga berupa α -tokoferol.

Katalis heterogen yang memiliki kombinasi sisi asam Lewis dan Brønsted telah dicoba untuk digunakan pada reaksi TMHQ dengan isofitol. Coman dkk. (2008) menggunakan katalis AlF₃ dan AlF₃ terhidroksilasi. Hasilnya adalah katalis AlF₃ terhidroksilasi menghasilkan aktivitas dan selektivitas terhadap α -tokoferol yang lebih tinggi daripada katalis AlF₃. Baik AlF₃ maupun AlF₃ terhidroksilasi memiliki selektivitas benzofuran yang sangat rendah, yaitu kurang dari 10%. Hal ini menunjukkan bahwa adanya sisi asam Brønsted pada katalis dapat mempengaruhi selektivitas produk.

Candu dkk. (2011) melaporkan penggunaan katalis MgF₂ dan MgF₂ terhidroksilasi dan memperoleh hasil yang serupa, yaitu aktivitas katalis MgF₂ terhidroksilasi lebih tinggi daripada katalis MgF₂. Namun katalis MgF₂ dan MgF₂ terhidroksilasi juga menghasilkan selektivitas benzofuran yang rendah. Selektivitas benzofuran katalis MgF₂ dan MgF₂ terhidroksilasi hanya sekitar 15%. Candu dkk.

juga membandingkan aktivitas MgF_2 terhidroksilasi dengan AlF_3 terhidroksilasi. Hasil yang diperoleh adalah katalis MgF_2 terhidroksilasi menghasilkan selektivitas produk yang berbeda dengan katalis AlF_3 terhidroksilasi. Hasil ini menunjukkan bahwa perbedaan kekuatan asam Lewis juga mempengaruhi selektivitas produk. Jadi keasaman pada katalis, baik keasaman Lewis maupun keasaman Brønsted, merupakan faktor yang menentukan aktivitas dan selektivitas katalis dalam reaksi TMHQ dan isofitol.

2.7. Metode Sol-Gel

Metode sol-gel adalah salah satu metode sintesis padatan. Metode ini memiliki karakteristik berupa pembentukan sol pada tahap awal dan dilanjutkan dengan tahap pembentukan gel (de Jong, 2009). Metode sol-gel dapat menghasilkan suatu padatan dengan porositas yang tinggi (Ertl dkk., 2008). Oleh karena itu, metode ini sesuai untuk digunakan dalam sintesis material katalis.

Metode sol-gel dilakukan dengan beberapa tahap, yaitu (1) aktivasi molekul prekursor, (2) pembentukan sol, (3) pemeraman dan (4) pengeringan (Ertl dkk., 2008). Tahap aktivasi molekul prekursor terjadi melalui reaksi hidrolisis. Molekul prekursor yang digunakan umumnya adalah alkoksida logam karena senyawa ini mudah mengalami hidrolisis (Regalbuto, 2006). Persamaan reaksi hidrolisis yang terjadi adalah sebagai berikut:



dengan M adalah logam dan R adalah gugus alkil. Senyawa hidroksida logam yang terbentuk kemudian saling bereaksi melalui reaksi kondensasi. Reaksi kondensasi yang terjadi dapat berupa kondensasi air dengan persamaan reaksi sebagai berikut:

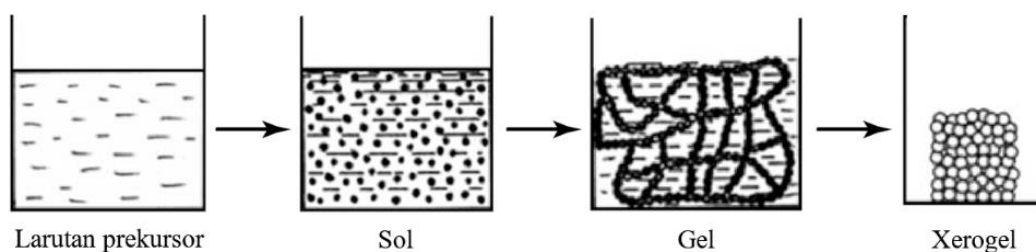


atau kondensasi alkohol dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Reaksi kondensasi terus berlangsung, sehingga terbentuk sol. Pada saat pemeraman, sol saling berikatan membentuk jaringan sampai akhirnya terbentuk

gel. Gel yang terbentuk masih mengandung banyak molekul pelarut dan air. Molekul pelarut dan air tersebut dapat dihilangkan dengan pengeringan dan hasilnya adalah xerogel. Tahap-tahap yang terjadi pada metode sol-gel tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Tahap-tahap metode sol-gel

Metode sol-gel dapat dilakukan secara nonaqueous (Busca, 2014). Salah satunya adalah metode fluorolytic sol-gel yang dilakukan oleh Kemnitz dkk. (2011) untuk membuat katalis MgF_2 . Metode fluorolytic sol-gel dilakukan berdasarkan reaksi antara alkoksida logam dengan HF dalam pelarut alkohol. Persamaan reaksi pada metode fluorolytic sol-gel adalah sebagai berikut:



Metode sol-gel sesuai untuk sintesis katalis karena memiliki beberapa kelebihan. Metode sol-gel dapat menghasilkan material dengan porositas yang tinggi dengan volume dan distribusi pori yang dapat dikontrol dengan baik (Perego dan Villa, 1997). Porositas serta karakteristik lain dari material yang disintesis dengan metode sol-gel dapat diatur melalui variasi berbagai parameter reaksi antara lain pH, suhu reaksi, konsentrasi reaktan, serta laju reaksi hidrolisis dan kondensasi (Crayston, 2003). Metode sol-gel dapat mempermudah pembuatan katalis berpendukung. Katalis berpendukung umumnya dibuat melalui dua tahap, yaitu pembuatan material pendukung dan penambahan sisi aktif ke pendukung tersebut. Namun dengan metode sol-gel, kedua tahap tersebut dapat digabungkan. Prekursor dari material pendukung dan material aktif dapat ditambahkan secara bersamaan pada tahap pembuatan larutan prekursor. Metode sol-gel dapat mendispersikan sisi aktif dengan lebih baik daripada metode impregnasi. Sisi aktif

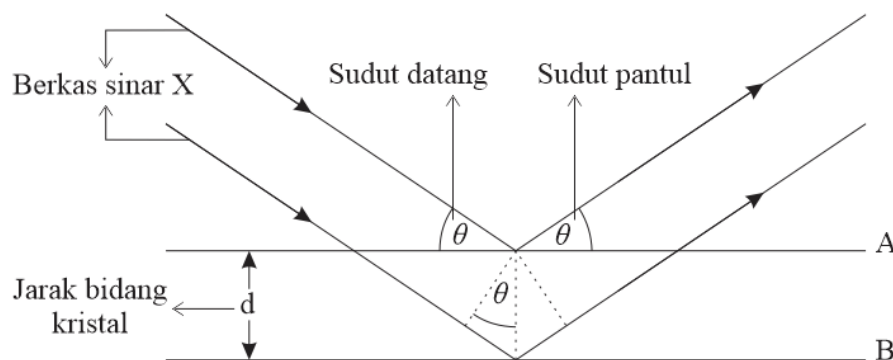
juga terikat lebih kuat, sehingga katalis yang dihasilkan lebih stabil pada suhu tinggi (Regalbuto, 2006). Metode ini juga memiliki kelebihan lain, yaitu *yield* yang tinggi, suhu operasi yang rendah, dan biaya yang relatif murah (Busca, 2014).

2.8. Instrumentasi

2.8.1. Karakterisasi Struktur Kristal dengan Difraksi Sinar X (XRD)

Difraksi sinar X (XRD) merupakan metode karakterisasi struktur kristal suatu padatan. XRD sering digunakan dalam karakterisasi katalis. Prinsip dari XRD adalah pantulan elastik dari sinar X yang mengenai kisi kristal suatu padatan. Struktur kristal dari suatu padatan dapat menghasilkan pola difraksi tertentu, sehingga XRD dapat digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal yang ada di dalam suatu padatan tersebut (Moulijn dkk., 1993).

Suatu kristal memiliki kisi yang tersusun secara teratur. Jarak antar kisi kristal hampir sama dengan panjang gelombang sinar X. Hal ini menyebabkan kristal dapat bertindak sebagai kisi difraksi bagi sinar X (Clearfield dkk., 2008). Difraksi sinar X oleh kristal dapat dilihat pada Gambar 2.8. Pada gambar tersebut diilustrasikan dua berkas sinar X dengan sudut datang θ yang dipantulkan oleh kisi kristal A dan B yang terpisah sejauh d .



Gambar 2.8 Difraksi sinar X oleh kristal

Sinar X yang dipantulkan dapat mengalami interferensi destruktif atau konstruktif. Ketika terjadi interferensi destruktif, sinar X yang dipantulkan akan saling melemahkan atau bahkan saling menghilangkan. Namun ketika sinar X yang

dipantulkan mengalami interferensi konstruktif, sinar X yang dipantulkan akan saling menguatkan. Sinar X yang mengalami interferensi konstruktif dapat ditangkap oleh detektor. Kondisi agar terjadi interferensi konstruktif diatur dengan hukum Bragg yang persamaannya adalah

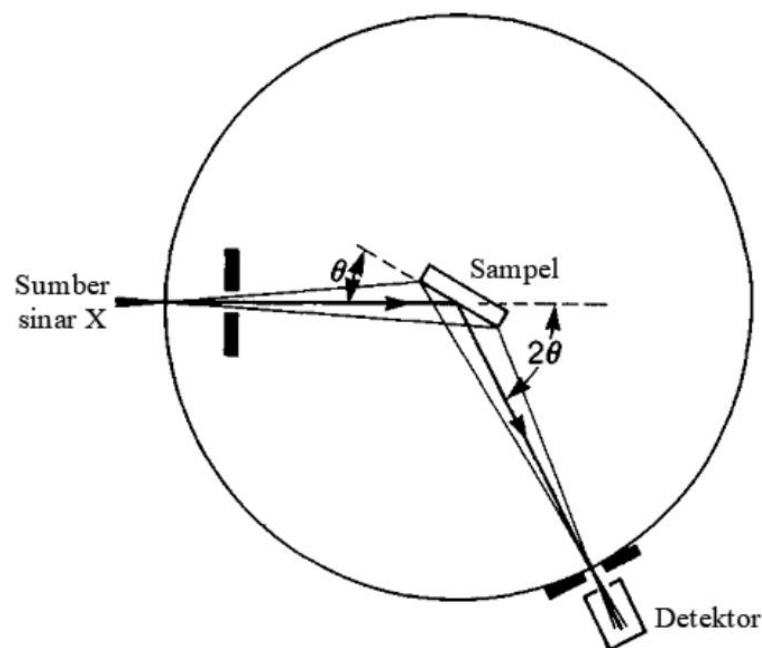
$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.6)$$

dengan: $n = 1, 2, \dots$

λ = panjang gelombang sumber sinar-X (\AA)

d = jarak antar kisi kristal

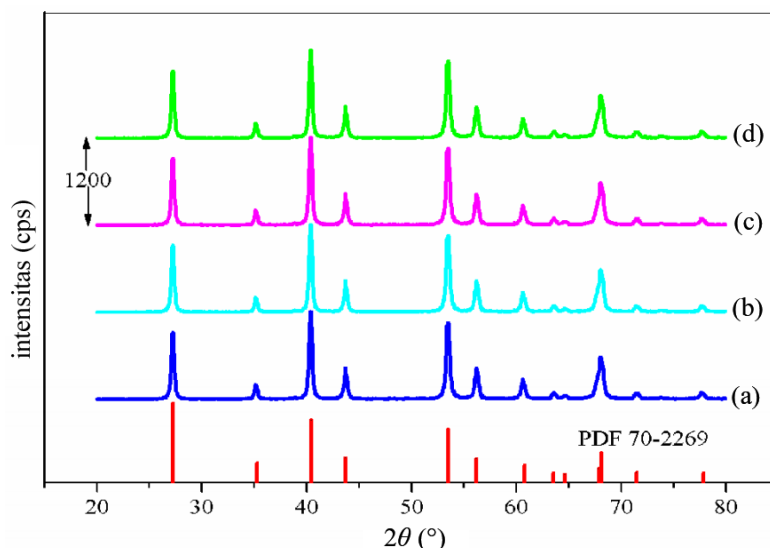
θ = sudut datang sinar X



Gambar 2.9 Skema instrumen XRD (Che dan Ve´drine, 2012)

Skema dari instrumen XRD dapat dilihat pada Gambar 2.9. Instrumen XRD terdiri dari 3 komponen utama, yaitu sumber sinar X, tempat sampel, dan detektor. Tempat sampel dan detektor dapat diputar untuk menyesuaikan besarnya sudut datang sinar X, θ . Detektor akan menangkap sinar X yang dipantulkan oleh sampel dan menyimpannya sebagai data yang selanjutnya akan ditampilkan sebagai

difraktogram (Busca, 2014). Contoh difraktogram dapat dilihat pada Gambar 2.10 yang merupakan difraktogram MgF_2 terdoping Cu dengan berbagai variasi jumlah doping.



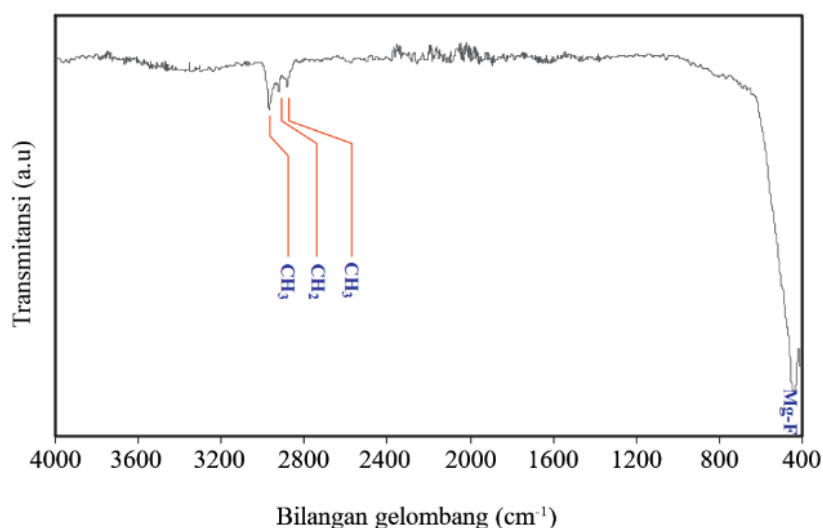
Gambar 2.10 Difraktogram XRD: (a) $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$, (b) $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$, (c) $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$, (d) $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$ (Masfiah dan Murwani, 2014)

2.8.2. Penentuan Ikatan dengan Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)

Spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) adalah metode yang dapat digunakan untuk mengentukan jenis ikatan yang terdapat dalam suatu material. Spektroskopi FTIR dapat memberikan informasi tentang molekul apa yang terdapat dalam sebuah sampel dan seberapa besar konsentrasinya. Spektroskopi FTIR dapat dilakukan pada sampel padat, cair, atau gas (Smith, 2011).

Spektroskopi FTIR dilakukan berdasarkan interaksi sampel dengan radiasi inframerah. Ketika diberi radiasi inframerah, sampel akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang energinya sesuai dengan energi yang dibutuhkan sampel untuk mengalami transisi energi vibrasi. Struktur kimia yang berbeda dalam suatu sampel akan menghasilkan serapan yang berbeda pula, sehingga serapan radiasi inframerah dapat dianalisis untuk menentukan struktur atau molekul yang terdapat dalam suatu sampel (Wartewig, 2003). Contoh

spektrum FTIR beserta penentuan mode vibrasi untuk tiap puncak yang muncul dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Spektrum FTIR MgF_2 (Saber dkk., 2010)

Sebagian besar molekul memiliki serapan inframerah pada bilangan gelombang 400–4000 cm^{-1} , sehingga analisis spektroskopi FTIR sering dilakukan pada rentang bilangan gelombang ini. Hasil analisis spektroskopi FTIR ditampilkan dalam bentuk spektrum. Spektrum FTIR berupa plot bilangan gelombang atau frekuensi terhadap % transmitansi atau absorbansi. Pada analisis kualitatif, spektrum FTIR dapat ditampilkan sebagai plot terhadap % transmitansi atau absorbansi. Namun dalam analisis kuantitatif, spektrum FTIR harus ditampilkan sebagai plot terhadap absorbansi karena absorbansi sebanding dengan konsentrasi (Smith, 2011).

2.8.3. Penentuan Keasaman dengan Adsorpsi Piridin-FTIR

Metode adsorpsi piridin-FTIR dilakukan untuk penentuan sifat keasaman katalis. Prinsip kerja dari metode ini adalah penggunaan piridin sebagai molekul probe yang dapat berinteraksi dengan sisi asam katalis dilanjutkan dengan dengan analisa spektroskopi FTIR (Busca, 2014).

Sisi asam yang terdapat pada permukaan katalis dapat berupa asam Brønsted atau asam Lewis. Sisi asam Brønsted biasanya adalah gugus hidroksil,

sedangkan sisi asam Lewis adalah kation logam. Interaksi molekul probe dengan sisi asam Brønsted terjadi melalui ikatan hidrogen sebagai berikut



dengan OHS adalah gugus hidroksil di permukaan katalis dan B adalah molekul probe basa. Jika keasaman dari gugus hidroksil cukup tinggi, maka terdapat kemungkinan terjadi transfer proton.

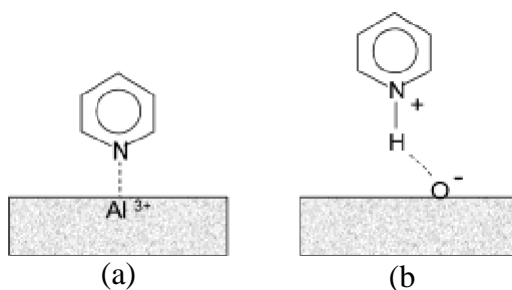


Pada sisi asam Lewis, molekul probe akan berinteraksi dengan kation L melalui pembentukan ikatan koordinasi.



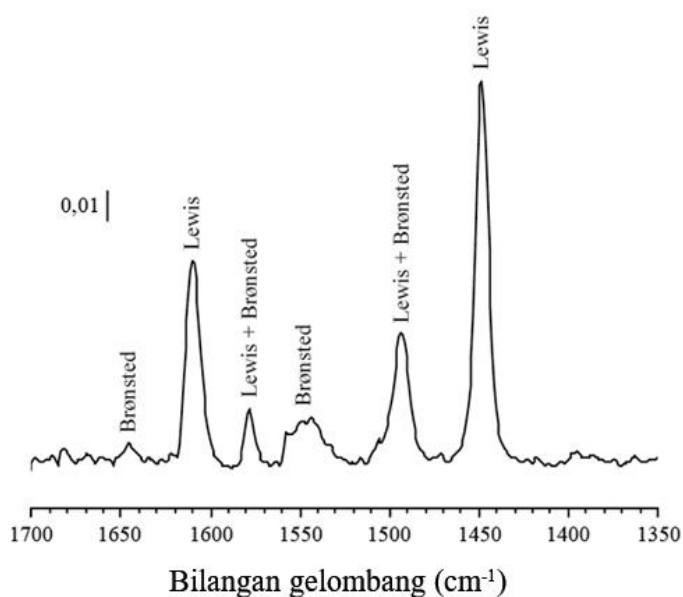
Ikatan yang terbentuk antara molekul probe dengan sisi asam katalis tersebut dapat dianalisa dengan spektroskopi FTIR (Ertl dkk., 2008).

Piridin adalah senyawa heterosiklik dengan rumus molekul $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Piridin memiliki pasangan elektron bebas pada atom N yang dapat digunakan untuk berinteraksi dengan sisi asam Brønsted maupun Lewis pada permukaan katalis. Interaksi terhadap sisi asam Brønsted terjadi melalui ikatan hidrogen atau transfer proton, sehingga terbentuk ion piridinium PyH^+ . Interaksi terhadap sisi asam Lewis terjadi melalui ikatan koordinasi (Ertl dkk., 2008). Interaksi piridin dengan sisi asam katalis dapat dilihat pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Interaksi piridin dengan (a) asam Lewis dan (b) asam Brønsted (Layman dkk., 2003)

Interaksi piridin dengan sisi asam Brønsted dan sisi asam Lewis dapat memunculkan puncak serapan yang berbeda ketika dikenai radiasi inframerah. Interaksi piridin dengan sisi asam Brønsted memiliki serapan yang kuat pada bilangan gelombang 1447–1460 cm^{-1} serta serapan lain yang lebih lemah pada bilangan gelombang 1488–1503, 1580, dan 1600–1633 cm^{-1} . Interaksi piridin dengan sisi asam Lewis memiliki serapan yang kuat pada bilangan gelombang 1485–1500 cm^{-1} serta serapan lain yang lebih lemah pada bilangan gelombang 1540, 1620, dan 1640 cm^{-1} (Hattori, 2014). Contoh spektrum adsorpsi piridin-FTIR dapat dilihat pada Gambar 2.13 yang merupakan spektrum dari $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ yang telah disintesis oleh Hemmann dkk. (2013). Pada Gambar tersebut ditunjukkan penentuan jenis sisi asam berdasarkan puncak serapan yang muncul.



Gambar 2.13 Spektrum adsorpsi piridin-FTIR $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$

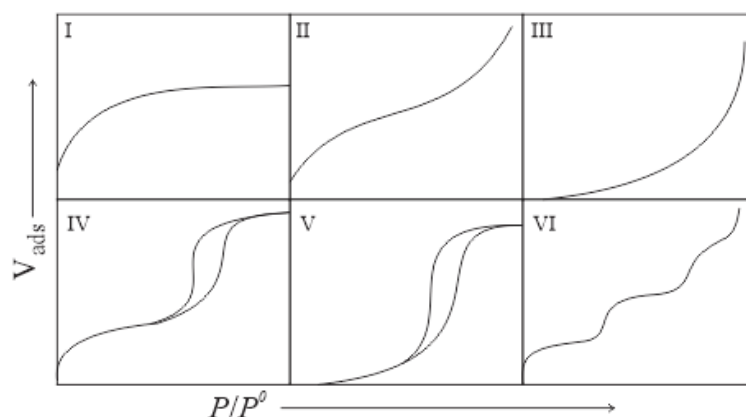
Interaksi piridin dengan sisi asam di permukaan katalis dapat digunakan untuk membedakan antara sisi asam Brønsted dengan sisi asam Lewis. Hal ini karena piridin memiliki interaksi yang berbeda dengan kedua sisi asam tersebut. Interaksi dengan sisi asam Brønsted terjadi melalui serah terima proton yang menghasilkan ion piridinium, sedangkan interaksi dengan sisi asam Lewis terjadi melalui pembentukan ikatan koordinasi antara piridin dengan sisi asam Lewis. Ion

piridinium memiliki vibrasi pada bilangan gelombang 1540 cm^{-1} . Di sisi lain, piridin yang terikat secara koordinasi dengan sisi asam Lewis akan menghasilkan vibrasi pada bilangan gelombang $1460\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$ (Parry, 1963). Dengan demikian adanya vibrasi pada 1540 cm^{-1} serta $1460\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$ dapat digunakan untuk menunjukkan keberadaan sekaligus jenis sisi asam yang terdapat di permukaan katalis.

2.8.4. Pengukuran Luas Permukaan dengan Adsorpsi-Desorpsi N_2

Metode adsorpsi-desorpsi N_2 adalah metode untuk pengukuran luas permukaan suatu padatan, terutama katalis dan absorben. Prinsip dari metode ini adalah adsorpsi fisik molekul gas inert pada permukaan padatan. Gas yang dapat digunakan untuk metode adsorpsi-desorpsi antara lain N_2 , Ar, dan CO_2 . Dari ketiga gas tersebut, N_2 merupakan gas yang paling sering digunakan.

Metode adsorpsi-desorpsi N_2 dilakukan dengan pengukuran volume N_2 yang diadsorpsi/didesorpsi pada suhu 77 K . Dari pengukuran tersebut dapat diperoleh isotherm adsorpsi-desorpsi, yaitu kurva volume N_2 yang diadsorpsi (V_{ads}) terhadap tekanan parsial (P/P_0). Isotherm dapat memberikan informasi awal tentang sifat pori suatu padatan (Busca, 2014).

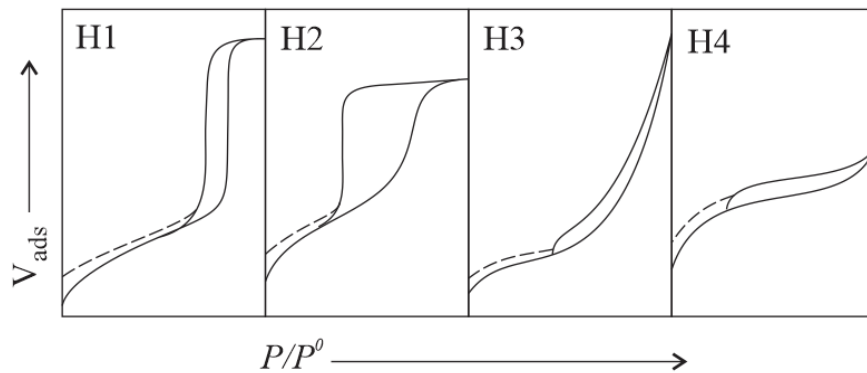


Gambar 2.14 Tipe isotherm adsorpsi menurut IUPAC (Ertl dkk., 2008)

IUPAC mengklasifikasikan isotherm menjadi 6 tipe seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.14. Isotherm tipe I adalah isotherm pada mikropori. Isotherm tipe II adalah isotherm adsorpsi pada sebagian besar material nonpori dan

makropori. Isotherm III dan V terjadi pada material dengan interaksi gas-padat yang lemah. Isotherm tipe IV adalah isotherm pada adsorpsi multilayer yang diikuti dengan kondensasi kapiler pada mesopori. Isotherm tipe VI terjadi pada material nonpori dengan energi permukaan yang seragam (Moulijn dkk., 1993).

Histerisis pada isotherm dapat memberikan informasi tambahan tentang porositas padatan (Busca, 2014). Berdasarkan klasifikasi IUPAC, terdapat 4 tipe histerisis seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.15. Histerisis tipe H1 menunjukkan struktur mesopori dengan distribusi ukuran pori yang seragam. Tipe H2 menunjukkan struktur pori kompleks yang membentuk jaringan, sedangkan tipe H3 dan H4 menunjukkan struktur mesopori yang tidak dapat dijelaskan dengan baik.



Gambar 2.15 Tipe histerisis menurut IUPAC (Ertl dkk., 2008)

Penentuan luas permukaan pada metode adsorpsi-desorpsi N₂ dilakukan dengan persamaan BET sebagai berikut

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.10)$$

dengan P adalah tekanan sebenarnya, P₀ adalah tekanan jenuh, dan C adalah konstanta. Dengan persamaan ini dapat dihitung nilai teoritis volume N₂ yang diadsorpsi (V_m) serta jumlah mol N₂ (N_m) per gram adsorben pada keadaan monolayer. Selanjutnya, luas permukaan spesifik (S_{BET}) dapat dihitung dengan persamaan

$$S_{BET} = N_m A_m L \quad (2.11)$$

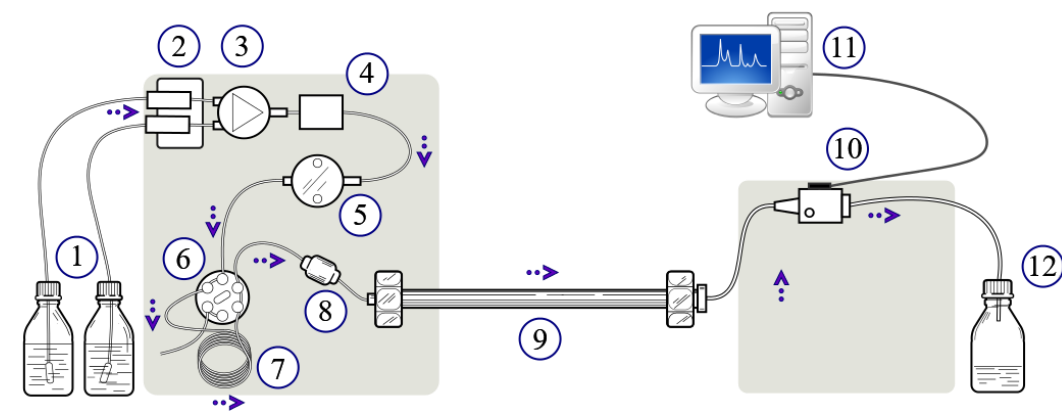
dengan A_m adalah area rata-rata yang ditutupi oleh satu molekul adsorbat pada kondisi monolayer dan L adalah bilangan Avogadro. Untuk molekul N_2 nilai A_m adalah $16,2 \text{ \AA}^2$ (Moulijn dkk., 1993).

2.8.5. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

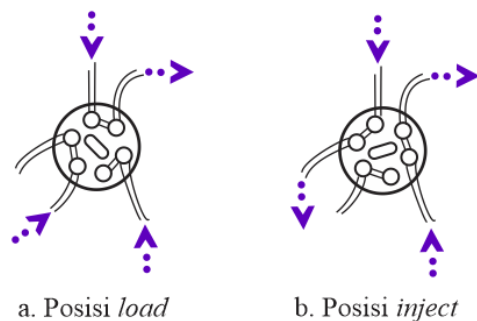
High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) adalah metode analisis yang dapat digunakan untuk memisahkan, mengidentifikasi dan mengukur komponen-komponen dalam suatu campuran. Pada HPLC, sampel dalam bentuk larutan didorong melewati kolom kromatografi oleh fasa gerak. Pemisahan terjadi di dalam kolom kromatografi karena adanya perbedaan interaksi antara berbagai komponen dalam campuran dengan fasa gerak dan fasa diam. Interaksi tersebut antara lain dapat berupa adsorpsi cair-padat, partisi cair-cair dan pertukaran ion (Harvey, 1999).

Rangkaian alat HPLC dapat dilihat pada Gambar 2.16. Alat HPLC modern umumnya dilengkapi beberapa wadah sebagai tempat penyimpanan pelarut yang akan digunakan sebagai fasa gerak. Beberapa pelarut dengan kepolaran yang berbeda biasanya digunakan pada HPLC. Pelarut yang digunakan sebagai fasa gerak pada HPLC harus bebas dari gas karena adanya gas dapat mengakibatkan pelebaran pita kromatogram. Pada bagian penghilang gas, gas-gas yang terlarut dalam pelarut terlebih dahulu dihilangkan.

Bagian selanjutnya yang terdapat setelah penghilang gas adalah katup gradien dan tabung pencampur pelarut. Katup gradien berfungsi mengatur rasio pelarut yang digunakan. Beberapa pelarut dengan kepolaran yang berbeda dapat dicampurkan dengan rasio tertentu untuk menghasilkan fasa gerak dengan gradasi kepolaran mulai dari kepolaran rendah sampai dengan kepolaran tinggi. Katup gradien dapat mengatur rasio pelarut untuk menghasilkan fasa gerak dengan kepolaran yang berubah secara terus menerus atau berubah secara bertahap. Penggunaan fasa gerak dengan gradasi kepolaran tersebut disebut elusi gradien, sedangkan penggunaan satu jenis fasa gerak atau campuran fasa gerak dengan komposisi tetap disebut isokratik. Elusi gradien dapat meningkatkan efisiensi pemisahan pada HPLC.



Posisi katup loop:



Keterangan:

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1. Penampung pelarut | 7. Loop sampel |
| 2. Penghilang gas | 8. Kolom guard |
| 3. Katup gradien | 9. Kolom analitik |
| 4. Tabung pencampur pelarut | 10. Detektor |
| 5. Pompa tekanan tinggi | 11. Sistem pengolah data |
| 6. Katup loop | 12. Penampung limbah |

Gambar 2.16 Skema rangkaian alat HPLC (en.wikipedia.org)

Aliran fasa gerak pada HPLC diatur oleh sebuah pompa tekanan tinggi. Pompa pada HPLC harus memenuhi beberapa kriteria, yaitu: (1) dapat menghasilkan aliran fasa gerak dengan tekanan mencapai 6000 psi, (2) menghasilkan aliran fasa gerak yang konstan tanpa adanya hentakan, (3) dapat menghasilkan laju alir mulai dari 0,1–10 mL/menit dan (4) tahan terhadap korosi oleh berbagai jenis pelarut.

Injeksi sampel pada HPLC diatur oleh katup loop. Katup ini dapat berada pada posisi inject atau load. Saat berada pada posisi load, saluran fasa gerak terhubung langsung menuju kolom, sedangkan saluran dari penampungan sampel

terhubung ke loop sampel. Pada posisi ini, sampel akan dialirkan untuk mengisi loop sampel. Setelah loop sampel terisi, posisi katup loop berubah ke posisi inject. Pada posisi ini saluran fasa gerak menjadi terhubung ke loop sampel dan loop sampel terhubung ke kolom, sehingga aliran fasa gerak akan membawa sampel melewati kolom.

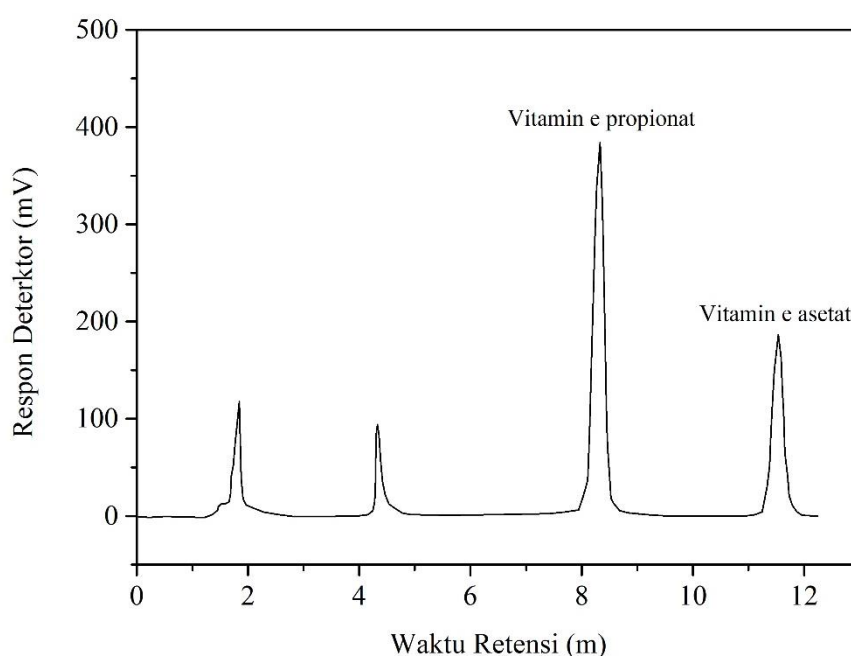
Kolom HPLC umumnya dibuat dari bahan stainless steel dengan panjang antara 10–30 cm dan diameter antara 2–5 mm. Pada kolom ini terdapat fasa diam. Fasa diam dapat dilapiskan langsung pada dinding kolom atau dilapiskan pada partikel pendukung dengan diameter 3–10 μm . Terdapat dua jenis kolom pada HPLC, yaitu kolom analitik dan kolom guard. Kolom analitik adalah kolom tempat terjadinya proses pemisahan komponen sampel. Kolom guard adalah kolom yang berfungsi untuk menjaga kolom analitik. Kolom guard dibuat dari bahan yang sama dengan kolom analitik, tetapi dengan panjang yang lebih pendek. Kolom guard ditempatkan sebelum kolom analitik untuk melindungi dari kerusakan akibat adanya partikel pengotor pada sampel atau pelarut.

Komponen sampel yang telah terpisah pada kolom selanjutnya dideteksi oleh detektor. Beberapa detektor yang dapat digunakan pada HPLC antara lain adalah detektor UV-Vis, Photodiode Array (PDA), refraktif indeks dan detektor multiluminescent. Data dari detektor selanjutnya diolah oleh sistem dan ditampilkan dalam bentuk kromatogram (Skoog dkk., 2004).

Analisis kuantitatif dengan HPLC dapat dilakukan dengan 2 metode, yaitu metode standar eksternal dan metode standar internal. Pada metode standar eksternal, beberapa larutan standar dianalisis untuk mendapatkan kromatogram dari tiap larutan standar. Luas area dari puncak yang muncul pada kromatogram kemudian digambarkan pada kurva sebagai fungsi terhadap konsentrasi larutan standar. Kurva yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk melakukan analisis kuantitatif terhadap konsentrasi sampel. Metode standar eksternal memberikan hasil analisis kuantitatif yang cukup presisi. Namun jika diharapkan hasil analisis kuantitatif dengan presisi yang lebih tinggi, maka dapat dilakukan metode standar internal.

Metode standar internal memberikan hasil analisis kuantitatif dengan presisi yang tinggi. Pada metode ini, larutan standar internal yang telah diukur dengan

akurat ditambahkan ke dalam tiap larutan standar dan sampel. Larutan standar dan sampel selanjutnya dianalisis dengan HPLC dan akan diperoleh difraktogram. Dari kromatogram yang diperoleh kemudian dihitung rasio luas puncak standar atau sampel terhadap luas puncak standar internal. Nilai rasio yang diperoleh digambarkan pada kurva sebagai fungsi terhadap konsentrasi larutan standar. Kurva ini selanjutnya digunakan untuk menghitung konsentrasi dari sampel (Skoog dkk., 2004). Contoh kromatogram hasil analisis HPLC dapat dilihat pada Gambar 2.17.

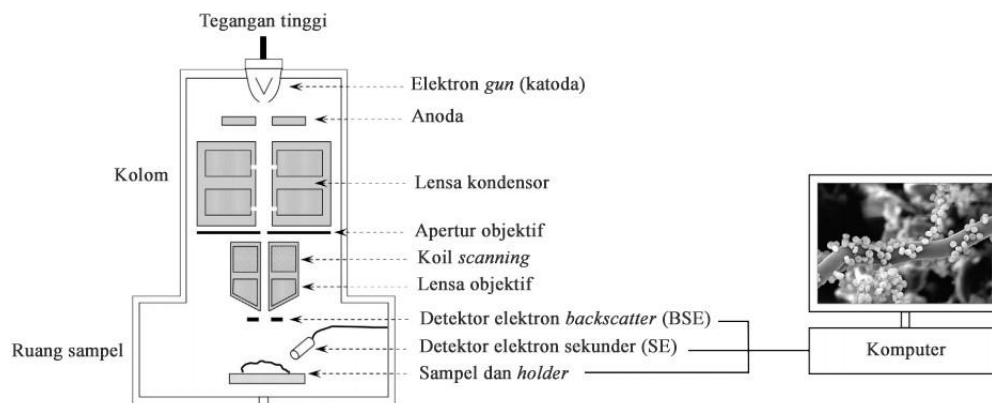


Gambar 2.17 Kromatogram HPLC pada pemisahan vitamin E propionat dan vitamin E asetat (Woollard dkk., 2016)

2.8.6. *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX)*

Scanning electron microscopy (SEM) adalah teknik analisis permukaan. SEM dapat menghasilkan gambar permukaan suatu material yang selanjutnya gambar tersebut dapat dipelajari untuk mendapatkan informasi mengenai morfologi dan struktur material (Prasetyoko dkk., 2016). SEM merupakan teknik mikroskopi yang lebih canggih daripada teknik mikroskopi konvensional dengan mikroskop cahaya.

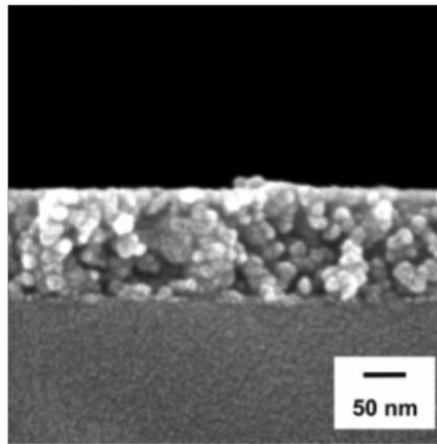
Mikroskop cahaya masih banyak digunakan sebagai alat untuk analisis permukaan material karena murah dan tidak merusak sampel. Namun mikroskop cahaya memiliki resolusi yang terbatas, yaitu sekitar 100 nm. Di sisi lain, SEM mampu menganalisis permukaan material dengan resolusi yang lebih tinggi daripada resolusi mikroskop cahaya. Artinya SEM dapat menghasilkan gambar permukaan dengan lebih detail daripada gambar yang dihasilkan mikroskop cahaya. Selain itu, SEM mampu menghasilkan gambar dengan rentang perbesaran yang lebar. SEM umumnya dapat menghasilkan gambar permukaan material dengan perbesaran 10-500.000 kali (Inkson, 2016).



Gambar 2.18 Skema alat SEM (Paredes, 2014)

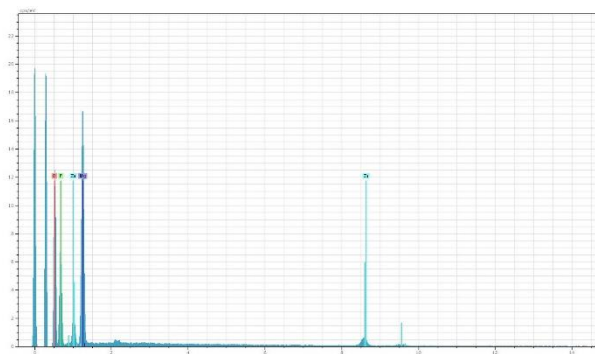
Skema alat SEM dapat dilihat pada Gambar 2.18. Alat SEM umumnya terdiri dari elektron *gun*, sistem lensa elektromagnet, koil *scanning*, ruang sampel, dan detektor yang terhubung dengan komputer. Elektron *gun* berfungsi untuk menghasilkan elektron. Tegangan tinggi yang diberikan pada elektron *gun* menghasilkan elektron-elektron yang terakselerasi. Berkas elektron yang terakselerasi kemudian memasuki sistem lensa elektromagnet. Sistem lensa elektromagnet yang terdiri dari lensa kondensor, koil *scanning*, dan lensa objektif berfungsi untuk memanipulasi berkas elektron meliputi ukuran dan posisi berkas elektron di permukaan sampel. Berkas elektron yang mengenai sampel menghasilkan interaksi yang dapat memberikan beberapa jenis sinyal, antara lain sinyal elektron *backscatter* dan elektron sekunder. Kedua sinyal tersebut ditangkap oleh detektor yang spesifik dan data yang diperoleh diolah dengan komputer untuk

menghasilkan gambar permukaan sampel (Paredes, 2014). Contoh gambar SEM dapat dilihat pada Gambar 2.19.



Gambar 2.19 Hasil SEM lapisan MgF_2 (Kemnitz dan Noack, 2015)

Interaksi antara berkas elektron dengan permukaan sampel juga dapat menghasilkan sinar X karakteristik. Pada instrumen SEM yang dilengkapi dengan detektor sinar X, sinar X karakteristik yang dihasilkan dari sampel dapat ditangkap dan dianalisis secara spektroskopi untuk memberikan informasi mengenai unsur penyusun sampel. Tergantung dari jenis detektor yang digunakan, analisis sinar X pada SEM dapat berupa wavelength-dispersive X-ray spectrometry (WDS) atau energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS). Kombinasi SEM dengan EDS, atau yang juga disebut EDX, menghasilkan teknik analisis *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (SEM-EDX) (Marassi dan Nobili, 2009). Contoh hasil analisis EDX dapat dilihat pada Gambar 2.20.



Gambar 2.20 Hasil analisis EDX $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$ (Djawa, 2016)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 3

METODE PENELITIAN

Penelitian ini terdiri dari tiga tahap, yaitu sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$, karakterisasi katalis, dan pengujian aktivitas katalis pada reaksi trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol.

3.1. Alat

Pada penelitian ini digunakan peralatan-peralatan yang meliputi peralatan sederhana dan instrumen. Peralatan sederhana berupa gelas beker, gelas ukur, labu ukur, pipet tetes, pipet mikro, labu alas bulat leher tiga, spatula, termometer, cawan porselen, *magnetic stirrer*, *hot plate*, seperangkat alat vakum, seperangkat alat refluks, serta beberapa peralatan plastik polietilen. Instrumen yang digunakan berupa difraktometer sinar-X (XRD), spektrofotometer infra merah *Fourier-Transform* (FTIR), adsorpsi-desorpsi N_2 dan *high-performance liquid chromatography* (HPLC).

3.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah bahan kimia dengan *grade* pro analisis (p.a) meliputi logam magnesium, larutan HF 48%, metanol, tembaga asetat, trimetilhidrokuinon (TMHQ), isofitol, n-heksana dan akuabides.

3.3. Sintesis Katalis

3.3.1. Sintesis Katalis MgFOH

Katalis MgFOH disintesis dengan metode yang telah dilakukan oleh Troncea dkk. (2011). Tahapan sintesis diawali dengan sintesis $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ sebagai prekursor metode sol-gel melalui reaksi antara logam Mg dengan metanol sesuai perhitungan stoikiometrinya. Logam Mg ditambahkan ke dalam metanol dan didiamkan semalam. $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ yang terbentuk selanjutnya direfluks pada suhu 65°C . Setelah proses refluks selesai, ditambahkan HF ke dalam campuran sambil dilakukan pengadukan hingga terbentuk sol. Pengadukan sol dilanjutkan

hingga mulai terbentuk gel. Gel yang diperoleh diperam pada suhu kamar sampai terbentuk gel yang stabil dan dilanjutkan dengan pengeringan vakum pada suhu 115°C. Padatan kering yang diperoleh kemudian digerus dan dikalsinasi pada suhu 350°C.

3.3.2. Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$

Sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ juga diawali dengan sintesis $Mg(OCH_3)_2$ sebagai prekursor metode sol-gel melalui reaksi antara logam Mg dengan metanol sesuai perhitungan stoikiometrinya. Logam Mg ditambahkan ke dalam metanol dan didiamkan semalam. $Mg(OCH_3)_2$ yang terbentuk selanjutnya direfluks pada suhu 65°C. Kemudian ditambahkan Cu-asetat dan proses refluks dilanjutkan kembali. Setelah proses refluks selesai, ditambahkan HF ke dalam campuran sambil dilakukan pengadukan hingga terbentuk sol. Pengadukan sol dilanjutkan hingga mulai terbentuk gel. Gel yang diperoleh diperam pada suhu kamar sampai terbentuk gel yang stabil dan dilanjutkan dengan pengeringan vakum pada suhu 115°C. Padatan kering yang diperoleh kemudian digerus dan dikalsinasi pada suhu 350°C.

3.4. Karakterisasi katalis

3.4.1. Karakterisasi Struktur Kristal

Katalis hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Pengukuran dilakukan dengan sumber radiasi Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) pada 2θ sebesar 20-80° dengan inkremen 0,05°. Difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan standar dari *database JCPDS-International Center for Diffraction Data*.

3.4.2. Penentuan Ikatan

Struktur katalis dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) untuk mengetahui ikatan yang ada pada katalis. Spektrum inframerah dari katalis diukur pada bilangan gelombang 400–4000 cm^{-1} dengan metode pelet KBr.

3.4.3. Penentuan Keasaman

Katalis hasil sintesis ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin-FTIR yang telah dilakukan oleh Murthy dkk. (2004) dan Parida dkk. (2001). Sampel katalis dipanaskan pada suhu 150°C dalam aliran gas N₂ dengan laju aliran gas 35 mL/menit selama 15 menit. Kemudian sampel ditetesi piridin sebanyak 60 µL. Selanjutnya sampel katalis kembali dialiri gas N₂ selama 15 menit untuk menghilangkan piridin yang terserap secara fisisorpsi. Setelah itu dilakukan analisis dengan FTIR pada bilangan gelombang 1900-1300 cm⁻¹. Spektrum sampel tanpa piridin juga diukur sebagai *background*.

3.4.4. Penentuan Luas Permukaan

Luas permukaan spesifik (S_{BET}) katalis hasil sintesis diukur dengan metode adsorpsi N₂ pada suhu 77 K. Sampel katalis di-*degassing* dengan aliran N₂ dengan laju aliran gas 30 mL/menit pada suhu 300°C selama 3 jam untuk menghilangkan gas-gas lain yang mungkin terdapat di permukaan katalis. Kemudian dilakukan analisis BET *full isotherm* pada sampel katalis. Data yang diperoleh selanjutnya diolah dengan bantuan software.

3.5. Uji Katalisis

Katalis Mg_{1-x}Cu_xFOH hasil sintesis diuji aktivitas dan selektivitasnya pada reaksi TMHQ dengan isofitol. TMHQ sebanyak 0,0152 g dimasukkan ke dalam labu leher tiga dasar bulat. Kemudian ditambahkan 0,0038 g katalis dan 5 mL metanol. Campuran reaksi tersebut direfluks pada suhu 65°C selama 30 menit. Selanjutnya larutan isofitol sebanyak 40 µL ditambahkan ke dalam campuran secara perlahan. Campuran reaksi kembali direfluks pada suhu 65°C selama 3 jam. Setelah reaksi selesai, katalis dipisahkan dari campuran reaksi dengan sentrifugasi. Campuran reaksi yang telah terpisah dari katalis kemudian diencerkan hingga 10 mL dan diekstrak dengan n-heksana 10 mL. Hasil ekstraksi selanjutnya dianalisis dengan HPLC. Data yang diperoleh digunakan untuk menghitung konversi, selektivitas, dan *yield*. Konversi, selektivitas, dan *yield* dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{Konversi} = \frac{\text{TMHQ awal} - \text{TMHQ sisa}}{\text{TMHQ awal}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{Produk}}{\text{TMHQ awal} - \text{TMHQ sisa}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{Produk}}{\text{TMHQ awal}} \times 100\% \quad (3.3)$$

3.6. Distribusi Unsur pada Permukaan Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Katalis dengan yield tertinggi digunakan sebagai sampel untuk melihat distribusi unsur pada permukaan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$. Distribusi unsur pada permukaan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dianalisis dengan instrumen SEM-EDX.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan variasi $x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ dan $0,150$. Katalis hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD dan ikatannya dengan FTIR. Karakterisasi permukaan meliputi penentuan keasaman dengan metode adsorpsi piridin-FTIR, pengukuran luas permukaan dengan metode adsorpsi-desorpsi N_2 , dan penentuan distribusi unsur logam (Mg dan Cu) pada permukaan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$.

4.1. Hasil Sintesis Katalis

Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ telah disintesis melalui metode sol gel. Metode sol gel merupakan metode yang dapat menghasilkan material dengan porositas yang tinggi, sehingga sesuai untuk sintesis katalis (Perego dan Villa, 1997). Metode sol-gel dapat menghasilkan katalis dengan homogenitas yang tinggi. Selain itu, metode sol-gel juga memungkinkan dilakukannya kontrol yang baik terhadap campuran prekursor yang digunakan pada sintesis katalis (Regalbuto, 2006). Metode sol-gel dapat dilakukan pada suhu rendah dengan biaya operasi yang relatif murah (Busca, 2014). Beberapa kelebihan tersebut menjadi alasan pemilihan metode sol gel pada sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$.

Metode sol gel diawali dengan pembentukan sol yang dilanjutkan dengan pembentukan gel. Sol dibentuk dari prekursor sol yang dapat berupa senyawa garam atau logam alkoksida. Di antara kedua senyawa prekursor tersebut, prekursor berupa logam alkoksida lebih umum digunakan daripada prekursor berupa senyawa garam karena senyawa logam alkoksida lebih mudah mengalami reaksi hidrolisis, sehingga memudahkan terjadinya pembentukan sol (Regalbuto, 2006). Sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ pada penelitian ini diawali dengan sintesis logam alkoksida prekursor, yaitu Mg-metoksida dan Cu-metoksida. Sintesis logam alkoksida dilakukan dengan mereaksikan prekursor masing-masing logam dengan metanol kering. Mg *turnings* dipilih sebagai

prekursor logam Mg, sedangkan Cu-asetat dipilih sebagai prekursor logam Cu. Pemilihan ini berdasarkan kesesuaian prekursor untuk sintesis dengan metode sol-gel. Metanol dipilih sebagai sumber gugus alkoksi karena kereaktifannya yang cukup tinggi dengan logam Mg, sehingga reaksi antara metanol dengan logam Mg dapat dilakukan secara langsung seperti yang dijelaskan oleh Kessler (2004). Beberapa jenis alkohol meliputi metanol, etanol, isopropanol, dan butanol telah dicoba oleh Kemnitz dan Noack, (2015) untuk digunakan sebagai sumber gugus alkoksi dari logam alkoksida pada sintesis logam fluorida, tetapi penggunaan berbagai jenis alkohol yang berbeda tersebut tidak banyak berpengaruh pada karakter logam fluorida yang dihasilkan. Kelarutan magnesium alkoksida dalam alkohol sumber alkoksidanya juga menjadi pertimbangan dalam pemilihan alkohol yang digunakan. Mg-metoksida larut dalam metanol, tetapi magnesium alkoksida dengan gugus alkoksi yang lebih panjang seperti Mg-etoksida dan Mg-isopropoksida mudah mengendap menjadi Mg(OH)_2 dalam masing-masing alkohol sumber alkoksidanya (Noack dkk., 2011). Penggunaan metanol yang merupakan alkohol sederhana juga lebih menguntungkan karena dapat mempercepat proses gelasi yang akan dijelaskan pada tahap berikutnya dalam metode sol-gel (Lalena dkk., 2008).

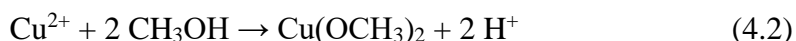
Sintesis logam metoksida sebagai prekursor katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dimulai dengan mereaksikan *Mg-turnings* dengan metanol. Logam Mg bereaksi dengan metanol membentuk Mg-metoksida sesuai dengan persamaan reaksi berikut:



Reaksi pada Persamaan (4.1) merupakan reaksi eksotermis yang ditandai dengan dihasilkannya panas selama reaksi. Reaksi berjalan lambat di awal reaksi kemudian semakin cepat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Mg-metoksida yang terbentuk tampak sebagai zat berwarna putih dalam reaktor. Hasil reaksi selanjutnya direfluks pada suhu 65°C .

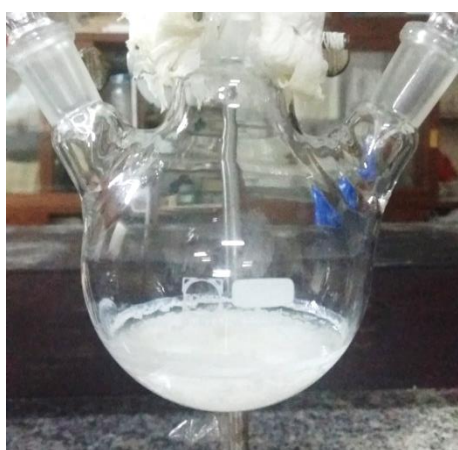
Sementara sintesis Mg-metoksida dilakukan, sintesis Cu-metoksida juga dilakukan di reaktor lain. Sintesis Cu-metoksida dilakukan dengan pencampuran Cu-asetat, metanol dan akuabides. Kelarutan Cu-asetat dalam metanol cukup

rendah, sehingga pemanasan serta penambahan akuabides perlu dilakukan untuk meningkatkan kelarutan Cu-asetat. Namun demikian, penambahan akuabides dibuat sesedikit mungkin karena keberadaan molekul air berpengaruh terhadap reaksi fluorolisis dan hidrolisis. Pada tahap berikutnya, ion Cu^{2+} bereaksi dengan metanol menghasilkan Cu-metoksida sesuai dengan persamaan berikut:



Cu-metoksida yang terbentuk kemudian ditambahkan ke dalam hasil reaksi sintesis Mg-metoksida yang sedang direfluks dan proses refluks kembali dilanjutkan.

Hasil menunjukkan bahwa jika tidak ada penambahan Cu-metoksida maka hasil sintesis suspensi Mg-metoksida berwarna putih seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.1 (a). Sementara jika dilakukan penambahan Cu-metoksida maka diperoleh hasil reaksi berupa suspensi berwarna biru yang merupakan campuran antara Mg-metoksida dan Cu-metoksida seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.1 (b). Warna biru pada hasil reaksi tersebut semakin tajam dengan semakin banyaknya Cu-metoksida yang ditambahkan.



(a)



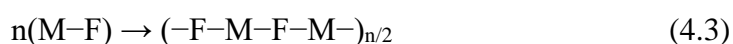
(b)

Gambar 4.1 Hasil sintesis logam alkoksida: (a) Mg-metoksida, (b) campuran Mg-metoksida dan Cu-metoksida

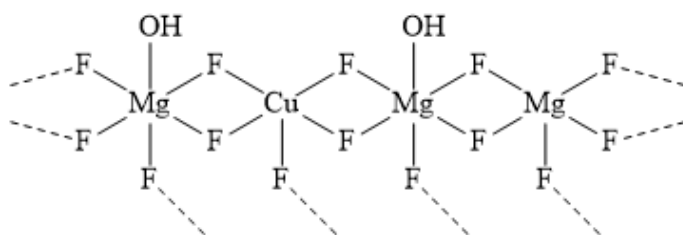
Campuran logam metoksida yang telah disintesis selanjutnya direaksikan dengan HF aqueous 48% sesuai jumlah stoikiometrik yang dibutuhkan.

Penambahan HF *aqueous* 48% disertai dengan pengadukan. Pada tahap ini terjadi pembentukan sol melalui reaksi fluorolisis serta hidrolisis. Adapun warna sol yang dihasilkan sesuai dengan jumlah Cu yang ditambahkan. Reaksi fluorolisis melibatkan substitusi gugus metoksi oleh F dari HF, sedangkan reaksi hidrolisis melibatkan substitusi gugus metoksi oleh gugus –OH dari air. Reaksi fluorolisis dan hidrolisis tersebut saling berkompetisi. Reaksi fluorolisis secara kinetik dapat berlangsung lebih cepat, sehingga akan mendominasi reaksi hidrolisis (Célérier dan Richard, 2015). Karena reaksi fluorolisis lebih dominan maka substitusi gugus metoksi oleh F akan lebih dominan daripada substitusi oleh gugus –OH.

Sol yang telah terbentuk terus diaduk hingga menjadi kental. Peningkatan kekentalan ini merupakan tanda dimulainya proses gelasi untuk membentuk gel. Menurut Wuttke dkk. (2010), pembentukan gel umumnya terjadi melalui reaksi kondensasi. Namun pada material logam fluorida, reaksi kondensasi tidak dapat terjadi. Pembentukan gel pada material logam fluorida terjadi karena atom F memiliki kecenderungan yang tinggi untuk menjadi atom jembatan antar atom-atom logam membentuk ikatan M-F-M seperti yang telah dilaporkan oleh Kemnitz dan Noack (2015). Pembentukan ikatan M-F-M (M = Mg atau Cu) pada gel Mg_{1-x}Cu_xFOH secara sederhana dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi berikut:

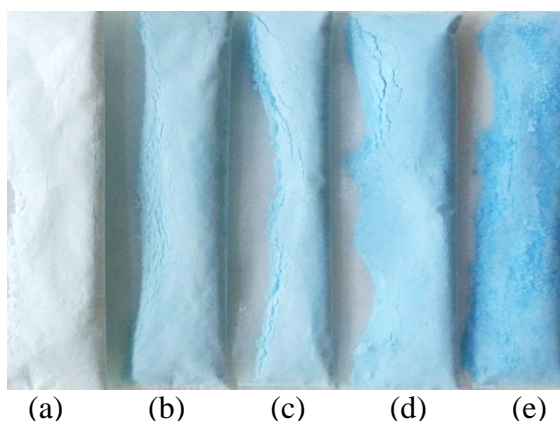


Proses pembentukan ikatan M-F-M tersebut terus berlanjut hingga akhirnya terbentuk gel Mg_{1-x}Cu_xFOH dengan struktur yang dapat diilustrasikan dengan Gambar 4.2 yang merupakan adaptasi dari Kemnitz (2015) dengan penambahan logam Cu.



Gambar 4.2 Struktur Mg_{1-x}Cu_xFOH

Pengadukan dihentikan ketika gel telah diperoleh dengan sempurna yang ditandai dengan kekentalan yang merata. Gel yang diperoleh selanjutnya diperam pada suhu kamar. Pada saat pemeraman, terjadi pembentukan ikatan M-F-M lebih lanjut. Gel secara bertahap menjadi semakin kuat dan kaku hingga akhirnya diperoleh gel yang stabil. Gel yang telah stabil berada di bagian bawah sementara sisa pelarut berada di atas gel. Gel stabil yang terbentuk pada tahap ini merupakan gel basah yang masih mengandung molekul-molekul pelarut. Gel basah selanjutnya dikeringkan pada kondisi vakum dengan tujuan untuk mendapatkan xerogel dengan porositas yang tinggi (Kemnitz dkk., 2011). Xerogel hasil pengeringan kemudian digerus, sehingga diperoleh serbuk xerogel seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.3. Serbuk xerogel selanjutnya dikarakterisasi untuk memastikan jenis senyawa yang telah disintesis.

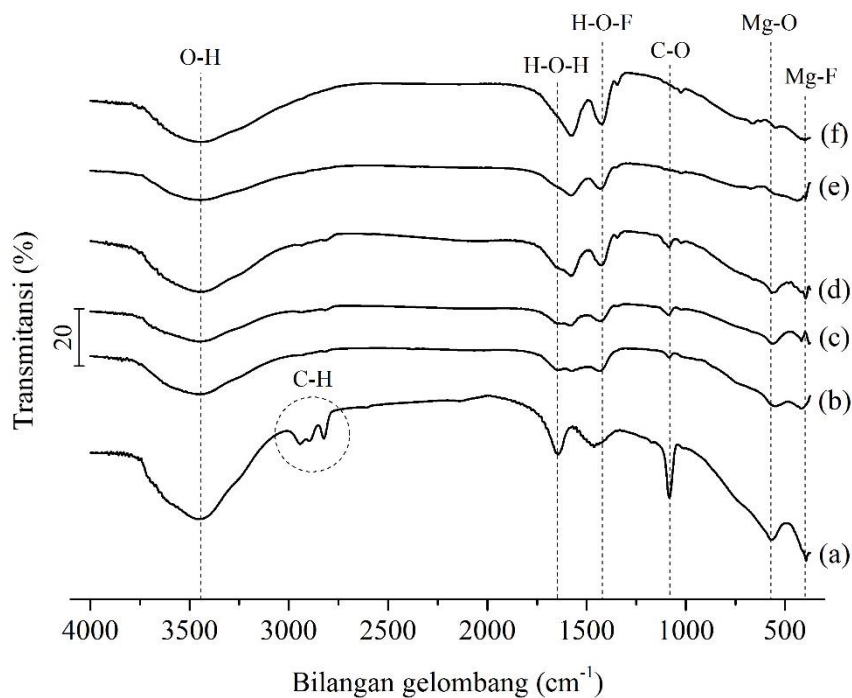


Gambar 4.3 Serbuk xerogel dengan Cu sebesar (a) 0,025; (b) 0,05; (c) 0,075; (d) 0,100; (e) 0,150 mol

4.2. Hasil Karakterisasi Xerogel

4.2.1. Hasil Karakterisasi Ikatan dengan Spektrofotometer Inframerah

Karakterisasi xerogel hasil sintesis diawali dengan penentuan ikatan melalui metode FTIR. Spektra inframerah xerogel yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.4. Spektra inframerah xerogel menunjukkan vibrasi pada $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ dan $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Menurut Prescott dkk. (2005) vibrasi pada $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi Mg-O, sedangkan vibrasi pada $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi Mg-F.



Gambar 4.4 Spektra inframerah xerogel dengan Cu sebesar (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,050; (d) 0,075; (e) 0,100; (f) 0,150 mol

Adanya Cu dalam sintesis memungkinkan terbentuknya CuO dan CuF dalam xerogel. Oleh karena itu dalam penelitian ini juga diamati masing-masing puncak dari kedua vibrasi ikatan tersebut. Vibrasi Cu-O dan Cu-F secara berturut-turut memunculkan puncak dalam spektra inframerah pada 623 cm^{-1} dan 628 cm^{-1} (Nakamoto, 2009). Namun vibrasi Cu-O maupun Cu-F tidak teramati pada spektra inframerah xerogel hasil sintesis. Hal ini kemungkinan karena konsentrasi Cu yang sangat sedikit, sehingga tidak teramati.

Meskipun vibrasi Cu-O atau Cu-F tidak terlihat, spektra inframerah xerogel hasil sintesis menunjukkan perubahan intensitas vibrasi Mg-O dan Mg-F dengan adanya *doping* Cu. Spektrum inframerah xerogel tanpa *doping* Cu menunjukkan intensitas vibrasi Mg-O yang lebih rendah daripada vibrasi Mg-F. Namun pada spektra inframerah xerogel dengan Cu = 0,025 hingga 0,075 intensitas kedua vibrasi tersebut menjadi setara yang menunjukkan adanya penurunan intensitas vibrasi Mg-F. Vibrasi Mg-O dan Mg-F bahkan tidak lagi teramati secara terpisah pada spektra inframerah xerogel dengan Cu = 0,100 dan 0,150. Penurunan intensitas vibrasi Mg-F ini terjadi karena adanya *doping* Cu.

Sebagian atom Mg digantikan oleh Cu, sehingga jumlah ikatan Mg-F menurun yang akibatnya intensitas vibrasi kedua ikatan tersebut juga menurun. Penurunan intensitas vibrasi Mg-F pada material magnesium fluorida yang di-*doping* logam telah dilaporkan oleh Radityo dkk. (2016) yaitu intensitas vibrasi Mg-F menurun seiring dengan meningkatnya jumlah mol doping Ni.

Spektra inframerah xerogel hasil sintesis menunjukkan vibrasi pada $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dan $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ yang secara berturut-turut merupakan daerah vibrasi O-H *stretching* dan O-H *bending*. Adanya vibrasi di dua daerah tersebut menunjukkan adanya molekul air yang terikat secara fisisorpsi pada xerogel. Selain itu, terdapat vibrasi pada daerah sekitar 1400 cm^{-1} yang menurut Nakamoto (2009) merupakan vibrasi ikatan H-O-F. Munculnya puncak pada daerah sekitar 1400 cm^{-1} menunjukkan adanya interaksi gugus -OH dengan atom F.

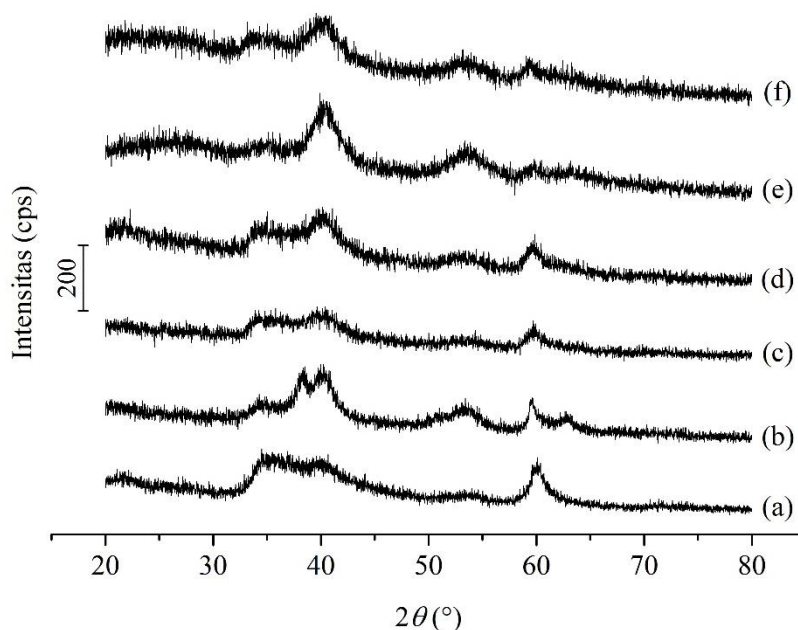
Spektra inframerah xerogel juga menunjukkan vibrasi pada $3000\text{-}2780\text{ cm}^{-1}$ dan $1130\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. Menurut Prescott dkk. (2005), vibrasi di dua daerah tersebut secara berturut-turut merupakan vibrasi C-H *stretching* dan C-O *stretching* dari gugus metoksi. Adanya dua vibrasi tersebut menunjukkan bahwa xerogel yang telah disintesis pada penelitian ini masih mengandung gugus metoksi.

4.2.2. Hasil Karakterisasi Struktur Kristal

Xerogel hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Hasil karakterisasi berupa difraktogram yang ditampilkan pada Gambar 4.5. Difraktogram yang diperoleh menunjukkan puncak-puncak lebar pada $2\theta = 35,3; 40,4; 53,5$ dan $60,0^\circ$. Scholz dkk. (2012) melaporkan bahwa puncak pada $2\theta = 35,3; 40,4$ dan $53,5^\circ$ merupakan puncak karakteristik MgFOH, sedangkan puncak pada $2\theta = 60,0^\circ$ merupakan puncak karakteristik polimer Mg-metoksida. Munculnya puncak pada $2\theta = 60,0^\circ$ menunjukkan adanya gugus metoksi pada xerogel hasil sintesis. Hal ini memperkuat hasil analisis spektra inframerah yang menunjukkan bahwa xerogel hasil sintesis masih mengandung gugus metoksi.

Gugus metoksi yang masih terdapat pada xerogel hasil sintesis perlu dihilangkan. Penghilangan gugus metoksi dapat dilakukan dengan kalsinasi. Oleh

karena itu, perlu dilakukan analisis termal terhadap xerogel hasil sintesis untuk menentukan suhu kalsinasi yang sesuai untuk menghasilkan xerogel yang bebas dari gugus metoksi tetapi masih memiliki gugus -OH.

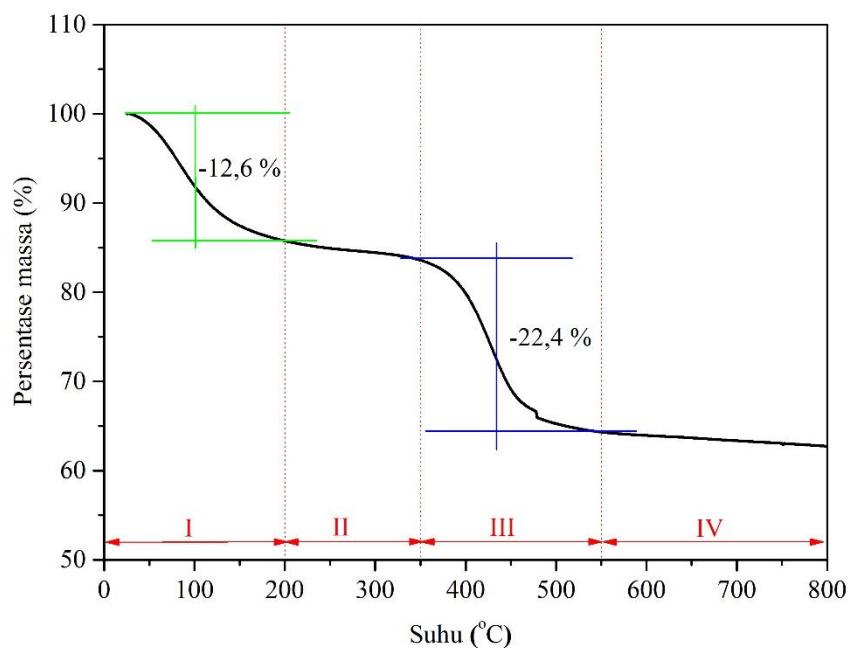


Gambar 4.5 Difraktogram xerogel hasil sintesis dengan Cu sebesar (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,050; (d) 0,075; (e) 0,100; (f) 0,150 mol

4.2.3. Hasil Analisis Termal

Analisis termal terhadap xerogel hasil sintesis dilakukan dengan instrumen TG. Xerogel tanpa Cu dipilih sebagai sampel analisis. Analisis dilakukan pada atmosfer udara dengan tujuan agar diketahui kestabilan termal padatan hasil sintesis dan suhu kalsinasi yang sesuai untuk penghilangan gugus metoksi pada xerogel. Penurunan massa xerogel diamati selama analisis. Hasil analisis termal yang diperoleh berupa kurva TG yang dapat dilihat pada Gambar 4.6.

Kurva TG menunjukkan bahwa sampel xerogel mengalami dua tahap penurunan berat. Penurunan berat tahap pertama terjadi mulai dari suhu awal sekitar 50°C hingga 350°C dengan besar penurunan berat 12,6 %. Penurunan berat tahap kedua terjadi mulai suhu awal sekitar 350°C hingga 550°C dengan besar penurunan berat 22,4%.



Gambar 4.6 Kurva TG xerogel hasil sintesis tanpa Cu

Kurva TG selanjutnya dapat dibagi menjadi empat zona. Zona I pada suhu 20-200°C, zona II pada suhu 200-350°C, zona III pada suhu 350-550°C dan zona IV pada suhu 550-800°C. Menurut Telleria dkk. (2013) penurunan berat pada zona I terjadi akibat desorpsi molekul-molekul air yang terikat secara fisisorpsi. Adapun penurunan berat yang terjadi pada zona II, Prescott dkk. (2005) menjelaskan bahwa penurunan berat di zona ini terjadi karena hilangnya gugus metoksi. Selanjutnya pada zona III, terjadi pelepasan atom H dan F hingga akhirnya diperoleh fasa paling stabil, MgO, ketika xerogel telah mencapai suhu pada zona IV.

Xerogel diperkirakan sudah tidak mengandung gugus metoksi ketika berada di akhir zona II. Dugaan ini didukung oleh besar penurunan berat xerogel yang terjadi pada zona III. Ketika berada di akhir zona II, xerogel memiliki berat 85,9 % dan diperkirakan berupa MgFOH. Jika benar demikian maka perubahan dari MgFOH menjadi MgO pada zona III seharusnya disertai dengan penurunan berat sebesar 26,8 %. Hasil analisis menunjukkan bahwa penurunan berat yang terjadi pada zona III adalah 22,4 %. Besar penurunan berat yang terjadi sebenarnya mendekati dengan besar penurunan berat secara teori, sehingga kemungkinan besar xerogel di akhir zona II memang merupakan MgFOH yang

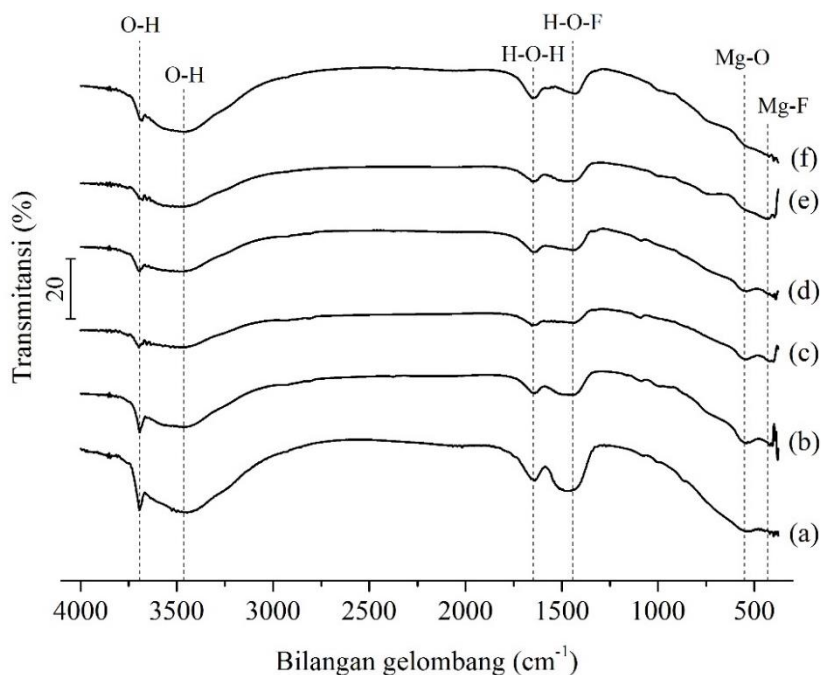
telah terbebas dari gugus metoksi. Dengan demikian, suhu kalsinasi yang sesuai untuk menghilangkan gugus metoksi dari xerogel tetapi tidak sampai menghilangkan gugus -OH adalah 350°C.

4.3. Hasil Karakterisasi Katalis

Katalis yang dimaksud dalam penelitian ini adalah padatan hasil kalsinasi xerogel. Karakterisasi yang dilakukan meliputi penentuan ikatan, struktur kristal, keasaman dan luas permukaan.

4.3.1. Hasil Karakterisasi Ikatan dalam Katalis

Katalis dikarakterisasi dengan FTIR untuk memastikan bahwa gugus metoksi telah berhasil dihilangkan. Spektra inframerah yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.7. Vibrasi C-H *stretching* pada 3000-2780 cm^{-1} dan C-O *stretching* pada 1130-1050 cm^{-1} tidak teramati pada spektra inframerah katalis, sehingga dapat diketahui bahwa katalis tidak lagi mengandung gugus metoksi. Hasil ini seperti yang telah dilaporkan oleh Wuttke dkk. (2008) yaitu kalsinasi pada suhu 350°C mampu menghilangkan gugus metoksi pada $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$.

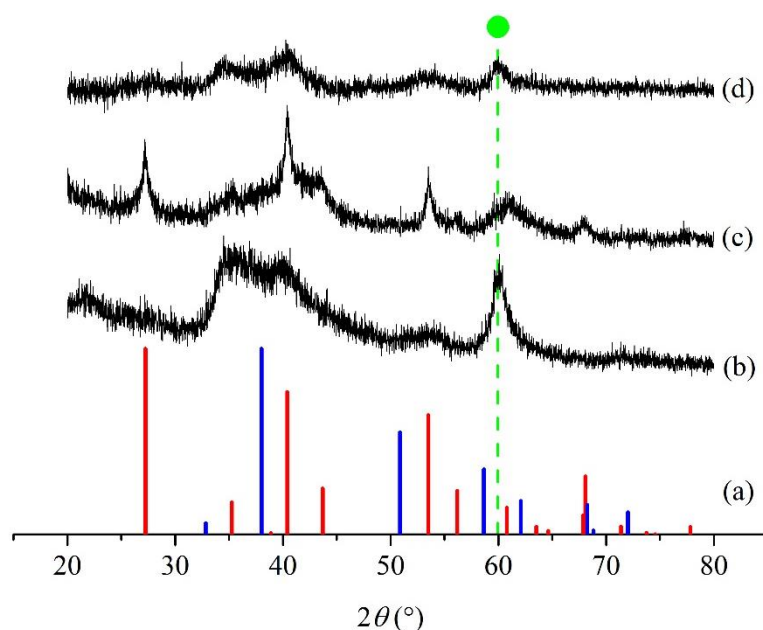


Gambar 4.7 Spektra inframerah katalis dengan *doping* Cu sebesar (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,050; (d) 0,075; (e) 0,100; (f) 0,150 mol

Intensitas vibrasi O-H *bending* pada $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ pada spektra katalis lebih rendah daripada intensitas vibrasi pada xerogel. Hasil ini menunjukkan bahwa molekul air yang teradsorpsi secara fisisorpsi telah hilang. Selain itu, muncul puncak vibrasi pada 3700 cm^{-1} . Prescott dkk. (2005) menjelaskan bahwa vibrasi yang muncul pada 3700 cm^{-1} merupakan vibrasi dari gugus -OH terisolasi. Adanya gugus -OH terisolasi pada padatan hasil kalsinasi xerogel menunjukkan bahwa kalsinasi yang telah dilakukan tidak sampai menghilangkan gugus -OH. Dengan demikian, kalsinasi pada suhu 350°C terbukti mampu menghilangkan gugus metoksi tetapi tidak sampai menghilangkan gugus -OH. Karakterisasi katalis kemudian dilanjutkan dengan penentuan struktur kristal.

4.3.2. Hasil Karakterisasi Struktur Kristal Katalis

Katalis yang telah bebas dari gugus metoksi kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan difraktogram MgFOH dari literatur dan difraktogram standar. Difraktogram katalis tanpa Cu digunakan sebagai sampel pencocokan. Hasil pencocokan difraktogram dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Pencocokan difraktogram: (a) standar MgF_2 PDF No. 70-2269 (—) dan standar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ PDF No. 07-0239 (—); (b) xerogel; (c) katalis; (d) MgFOH (Scholz dkk., 2012)

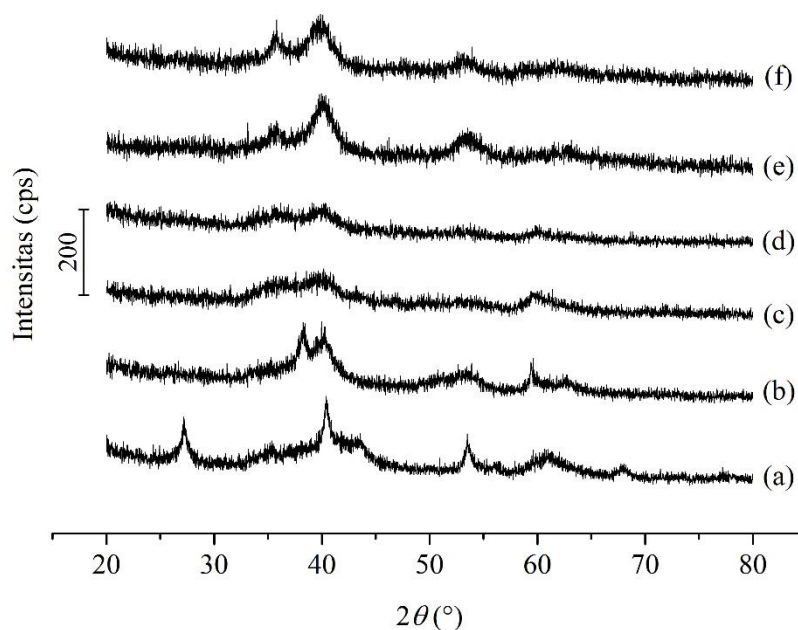
Difraktogram xerogel dan difraktogram katalis dicocokkan dengan difraktogram MgFOH yang telah dilaporkan oleh Scholz dkk. (2012). Hasil pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram xerogel dan difraktogram katalis menunjukkan puncak-puncak pada posisi yang sama dengan difraktogram MgFOH (Scholz dkk., 2012), yaitu pada $2\theta = 35,3; 40,4; 53,5$ dan $60,0^\circ$. Menurut Prasetyoko dkk. (2016), jika difraktogram suatu material menunjukkan paling tidak 4 puncak pada posisi yang sama dengan puncak dari difraktogram material pembanding, maka dapat dipastikan bahwa struktur kristal pada material tersebut sama dengan struktur kristal material pembanding. Difraktogram katalis menunjukkan 4 puncak pada posisi yang sama dengan puncak MgFOH dari literatur, sehingga dapat disimpulkan bahwa struktur kristal katalis hasil sintesis merupakan MgFOH.

Difraktogram katalis juga dicocokkan dengan difraktogram standar untuk mengidentifikasi tiap puncak yang muncul. Difraktogram standar yang digunakan adalah difraktogram MgF_2 PDF No. 70-2269 dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ PDF No. 07-0239 dari *database JCPDS-International Center for Diffraction Data PCPDFWIN*. Hasil pencocokan menunjukkan bahwa puncak pada $2\theta = 35,3; 40,4$ dan $53,5^\circ$ merupakan puncak dari MgF_2 . Di sisi lain, difraktogram padatan hasil kalsinasi xerogel sama sekali tidak menunjukkan kesamaan dengan difraktogram standar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Hasil ini menunjukkan bahwa fasa utama yang terdapat pada padatan hasil kalsinasi xerogel sama dengan MgF_2 , tetapi dengan kristalinitas yang rendah. Hal ini sesuai dengan penjelasan yang dikemukakan oleh Kemnitz dan Noack (2015) bahwa material logam fluorida yang disintesis dengan metode sol-gel fluorolitik umumnya memiliki fasa XRD amorf dengan kristalinitas rendah.

Difraktogram katalis menunjukkan perbedaan dengan difraktogram xerogel. Puncak yang muncul pada difraktogram katalis lebih tajam, terutama puncak pada $2\theta = 40,4$ dan $53,5^\circ$. Selain itu muncul puncak baru pada $2\theta = 27,2; 43,7; 60,8; \text{ dan } 68,1^\circ$ yang juga merupakan puncak karakteristik MgF_2 . Hasil pengamatan ini menunjukkan bahwa katalis memiliki kristalinitas yang lebih tinggi daripada xerogel, sehingga struktur kristalnya semakin mendekati struktur kristal MgF_2 . Peningkatan kristalinitas karena proses kalsinasi ini seperti yang telah dilaporkan oleh Prescott dkk. (2005).

Puncak pada $2\theta = 60,0^\circ$ yang telah diidentifikasi sebagai puncak karakteristik polimer Mg-metoksida tidak lagi teramati pada difraktogram katalis. Hal ini merupakan indikator bahwa gugus metoksi tidak lagi terdapat pada katalis. Hasil ini mendukung hasil pengamatan spektra inframerah katalis yang telah dijelaskan sebelumnya, yaitu kalsinasi pada suhu 350°C dapat menghilangkan gugus-gugus metoksi. Selanjutnya katalis tanpa *doping* Cu dibandingkan dengan difraktogram katalis dengan *doping* Cu = 0,025–0,150 mol.

Difraktogram katalis ditampilkan pada Gambar 4.9. Difraktogram katalis dengan variasi *doping* Cu = 0,025–0,150 mol menunjukkan puncak pada posisi yang hampir sama dengan difraktogram katalis tanpa Cu, yaitu pada $2\theta = 35,3$; $40,4$ dan $53,5^\circ$, sehingga dapat diketahui bahwa katalis yang di-*doping* Cu masih memiliki struktur kristal yang sama dengan katalis tanpa Cu. *Doping* Cu tidak mengakibatkan perubahan struktur kristal katalis.



Gambar 4.9 Difraktogram katalis dengan *doping* Cu sebesar (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,050; (d) 0,075; (e) 0,100; (f) 0,150 mol

Meskipun *doping* Cu tidak mengakibatkan perubahan struktur kristal, perbedaan di antara difraktogram tiap sampel katalis tetap teramati. Puncak yang muncul pada $2\theta = 35,3$; $40,4$ dan $53,5^\circ$ mengalami sedikit pergeseran ke 2θ yang

lebih rendah seiring dengan meningkatnya jumlah *doping* Cu. Semakin banyak jumlah *doping* Cu pada katalis, semakin jauh pergeseran puncak yang terjadi. Adanya pergeseran puncak difraktogram akibat *doping* Cu menunjukkan bahwa *doping* telah berhasil dilakukan. Nilai 2θ yang menunjukkan pergeseran puncak pada katalis dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Pergeseran puncak difraktogram padatan katalis

		Variasi <i>doping</i> Cu pada katalis (mol)					
		0	0,025	0,050	0,075	0,100	0,150
2θ	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,4	35,4
	40,4	40,3	40,1	40,0	39,9	39,9	39,7
	53,5	53,4	53,3	53,3	53,3	53,2	53,1

Pergeseran puncak difraktogram berhubungan dengan perubahan nilai *d-spacing* kisi kristal. Menurut Kemnitz dkk. (2011), MgFOH memiliki struktur kristal yang sama dengan struktur kristal MgF_2 , yaitu struktur rutil yang pada struktur kristal tersebut ion Mg^{2+} memiliki bilangan koordinasi 6. Pada bilangan koordinasi 6, Huheey dkk. (1993) menyatakan bahwa jari-jari ionik Mg^{2+} dan Cu^{2+} secara berturut-turut adalah 86 dan 87 pm. Nilai jari-jari kedua ion tersebut menjelaskan mengapa *doping* Cu pada katalis mengakibatkan pergeseran puncak difraktogram ke 2θ yang lebih rendah. Adanya *doping* Cu pada katalis mengakibatkan sebagian ion Mg^{2+} tergantikan oleh Cu^{2+} . Karena jari-jari ionik Cu^{2+} sedikit lebih besar daripada jari-jari ionik Mg^{2+} , penggantian tersebut mengakibatkan peningkatan *d-spacing*. Akibatnya puncak-puncak difraksi katalis bergeser ke 2θ yang lebih rendah seiring dengan meningkatnya jumlah *doping* Cu. Pergeseran puncak difraksi ini seperti yang telah dilaporkan oleh Murthy dkk. (2004).

Hasil pengamatan lain yang tampak dari difraktogram katalis adalah perubahan intensitas puncak difraktogram pada $2\theta = 35,3; 40,4$ dan $53,5^\circ$ seiring dengan meningkatnya jumlah *doping* Cu. Intensitas ketiga puncak difraktogram tersebut menurun seiring dengan meningkatnya jumlah *doping* Cu pada katalis dengan variasi *doping* Cu = 0–0,075 mol, tetapi intensitas ketiga puncak difraktogram tersebut meningkat pada katalis dengan variasi *doping* Cu = 0,100–

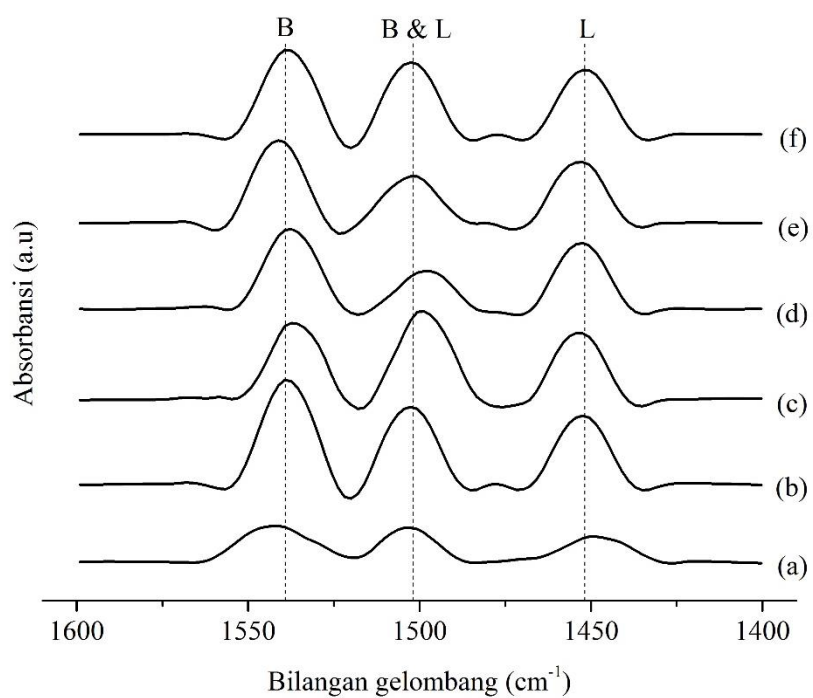
0,150 mol. Hasil ini kemungkinan menunjukkan bahwa puncak yang muncul pada katalis dengan variasi doping Cu = 0,100–0,150 mol bukan puncak karakteristik MgF_2 melainkan puncak karakteristik CuO. Hal ini diperkuat dengan kesesuaian ketiga puncak difraktogram tersebut dengan puncak karakteristik CuO dari *database JCPDS-International Center for Diffraction Data PCPDFWIN* No. 74-1021, yaitu pada $2\theta = 35,7; 39,2$ dan $53,7^\circ$. Adanya puncak karakteristik CuO menunjukkan bahwa *doping* Cu sebanyak 0,100 dan 0,150 mol telah melebihi jumlah optimum, sehingga sebagian Cu tidak dapat menggantikan Mg dan akhirnya membentuk CuO.

Hasil analisis difraktogram katalis memperkuat hasil analisis spektra inframerah yang menunjukkan bahwa katalis tidak mengandung gugus metoksi. Pencocokan difraktogram katalis dengan difraktogram MgFOH dari literatur serta difraktogram standar telah menunjukkan bahwa struktur dari katalis adalah MgFOH . Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa katalis yang telah disintesis ini merupakan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$.

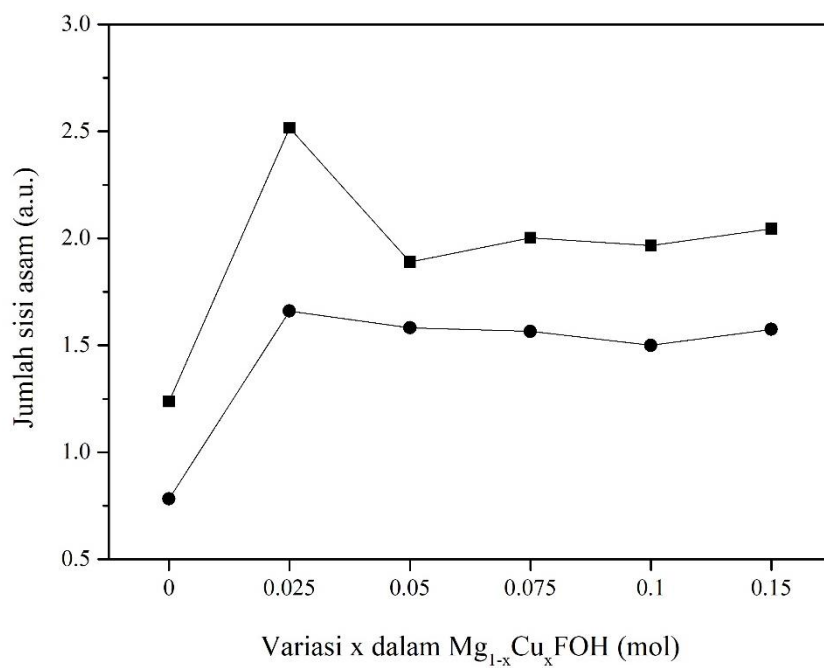
4.3.3. Hasil Penentuan Keasaman $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Penentuan keasaman $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dilakukan dengan metode adsorpsi piridin yang dilanjutkan dengan analisis FTIR sesuai metode yang telah dilakukan oleh Murthy dkk. (2005). Spektra inframerah yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 4.10.

Spektra inframerah $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ menunjukkan puncak pada bilangan gelombang 1447–1460, 1500 dan 1540 cm^{-1} . Menurut Hattori (2014), puncak pada bilangan gelombang 1447–1460 cm^{-1} menunjukkan adanya sisi asam Lewis, sedangkan puncak pada bilangan gelombang 1540 cm^{-1} menunjukkan adanya sisi asam Brønsted. Adapun puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1500 cm^{-1} merupakan puncak untuk sisi asam Lewis dan Brønsted seperti yang telah dijelaskan oleh Che dan Ve´drine (2012). Adanya puncak untuk sisi asam Lewis serta puncak untuk sisi asam Brønsted pada spektra inframerah menunjukkan bahwa $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ yang telah disintesis merupakan material *biacidic* seperti yang telah dilaporkan oleh Telleria dkk. (2013).



Gambar 4.10 Spektra adsorpsi piridin-FTIR $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan x sebesar (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,050; (d) 0,075; (e) 0,100; (f) 0,150 mol



Gambar 4.11 Aluran x terhadap jumlah sisi asam dalam $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$: sisi asam Lewis (\bullet), sisi asam Brønsted (\blacksquare)

Jumlah sisi asam pada $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ selanjutnya ditentukan secara semi kuantitatif melalui integrasi luasan puncak spektra inframerah untuk massa sampel yang sama. Hasil penentuan jumlah sisi asam $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ ditampilkan pada Tabel 4.2. Data dari Tabel 4.2 selanjutnya dibuat grafik untuk mempermudah dalam melihat hubungan variasi *doping* Cu dengan keasaman $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$. Grafik keasaman $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dapat dilihat pada Gambar 4.11. Dari Gambar 4.11 dapat dilihat bahwa *doping* Cu mengakibatkan peningkatan keasaman. Sampel tanpa doping Cu (variasi $x = 0$) memiliki jumlah sisi asam Lewis = 0,78 dan sisi asam Brønsted = 1,24. Ketika dilakukan doping Cu dengan variasi $x = 0,025$, sisi asam Lewis meningkat menjadi 1,66 sementara sisi asam Brønsted meningkat menjadi 2,52. Peningkatan keasaman akibat *doping* ini sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Wuttke dkk. (2012).

Tabel 4.2 Jumlah sisi asam $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Variasi x	Jumlah Sisi Asam (a.u.)	
	Sisi Asam Lewis	Sisi Asam Brønsted
0	0.78	1.24
0,025	1.66	2.52
0,050	1.58	1.89
0,075	1.57	2.00
0,100	1.50	1.97
0,150	1.57	2.05

Peningkatan jumlah doping Cu pada variasi berikutnya ternyata tidak menghasilkan peningkatan keasaman. Jumlah sisi asam Lewis maupun Brønsted pada variasi $x = 0,050$ – $0,150$ justru lebih rendah jika dibandingkan dengan jumlah sisi asam Lewis maupun Brønsted pada variasi $x = 0,025$, tetapi masih lebih tinggi jika dibandingkan dengan variasi tanpa doping Cu. Selain itu, dapat dilihat bahwa jumlah sisi asam Lewis maupun Brønsted pada variasi $x = 0,050$ – $0,150$ tidak jauh berbeda. Hasil ini menunjukkan bahwa *doping* Cu 0,025 memiliki keasaman tertinggi di antara sampel $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$.

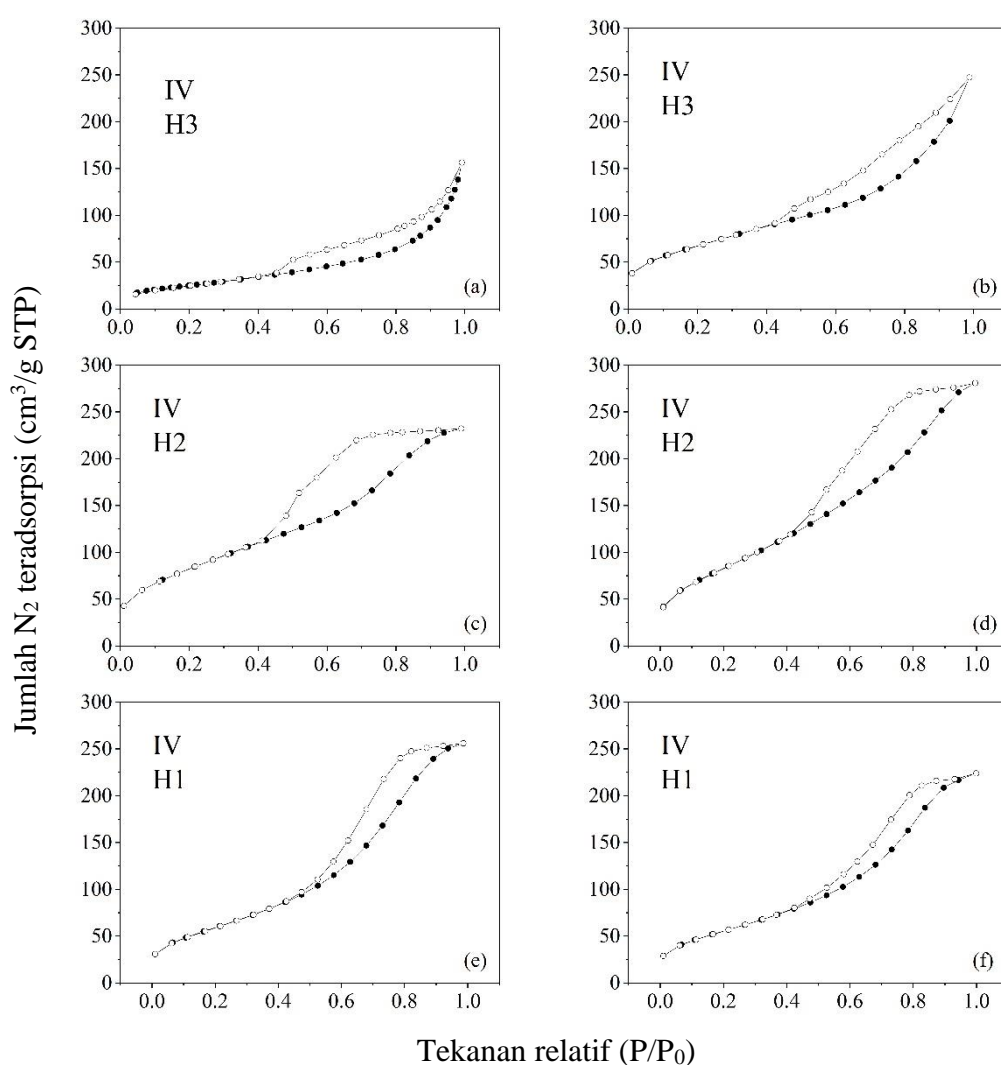
4.3.4. Hasil Pengukuran Luas Permukaan $Mg_{1-x}Cu_xFOH$

Pengukuran luas permukaan $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dilakukan dengan metode adsorpsi-desorpsi N_2 . Metode adsorpsi-desorpsi N_2 merupakan salah satu analisis struktur pori dan permukaan yang dapat memberikan berbagai informasi, sehingga sangat penting untuk dilakukan dalam karakterisasi suatu padatan. Selain luas permukaan, metode adsorpsi-desorpsi N_2 dapat memberikan informasi lain meliputi bentuk, ukuran, distribusi ukuran, dan volume pori. Informasi mengenai luas permukaan dan struktur pori tersebut sangat penting terutama untuk material katalis karena informasi tersebut dapat digunakan untuk menjelaskan aktivitas dan selektivitas katalis (Prasetyoko dkk., 2016).

Hasil analisis metode adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ ditampilkan sebagai grafik adsorpsi-desorpsi isothermal seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.12. $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ menghasilkan adsorpsi-desorpsi isothermal tipe IV menurut IUPAC yang merupakan adsorpsi-desorpsi isothermal untuk material mesopori. Pada Gambar 4.12 tampak bahwa ketika tekanan belum diberikan, jumlah gas yang teradsorpsi sangat sedikit. Ketika tekanan mulai dinaikkan hingga $P/P_0 \approx 0,1$, jumlah gas yang teradsorpsi meningkat karena gas mulai menjenuhi monolayer. Ketika tekanan terus dinaikkan hingga $P/P_0 \approx 0,5$, grafik adsorpsi-desorpsi isothermal menunjukkan kenaikan perlahan yang merupakan indikasi bahwa jumlah gas yang teradsorpsi terus bertambah secara perlahan. Pada $P/P_0 = 0,1-0,5$ ini molekul-molekul gas mulai membentuk multilayer. Ketika tekanan mencapai $P/P_0 \approx 0,7$, interaksi antar molekul pada dinding pori yang berhadapan mulai terjadi. Selanjutnya pada tekanan yang lebih tinggi hingga $P/P_0 = 1$, grafik adsorpsi-desorpsi isothermal meningkat tajam karena molekul gas mulai memenuhi mesopori. Adsorpsi gas pada mesopori ini seperti yang telah dijelaskan oleh Mikhail dan Robens (1983).

Tekanan kemudian diturunkan agar molekul gas terdesorpsi. Pada tekanan yang sama, jumlah gas yang didesorpsi ternyata tidak sama dengan jumlah gas yang diadsorpsi semula. Gas yang masih tertinggal pada $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ lebih banyak dibandingkan dengan gas yang masuk pada saat adsorpsi, sehingga terbentuk loop histerisis. Menurut Lowell dkk. (2004), loop histerisis terjadi karena adanya kondensasi kapiler.

Tiap variasi $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ menunjukkan tipe loop histerisis yang berbeda. $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan $x = 0$ dan $0,025$ menunjukkan histerisis tipe H3 menurut IUPAC. Pada variasi $x = 0,050$ dan $0,075$, loop histerisis lebih besar dan lebih menunjukkan histerisis tipe H2. Selanjutnya pada variasi $x = 0,100$ dan $0,150$, loop histerisis yang muncul lebih sempit tetapi dengan slope yang lebih tajam, sehingga loop histerisis mendekati tipe H1. Loop histerisis yang berbeda pada tiap variasi $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ ini sesuai dengan hasil penelitian Prescott dkk. (2005).



Gambar 4.12 Grafik adsorpsi-desorpsi N_2 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan x sebesar (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,050; (d) 0,075; (e) 0,100; (f) 0,150

Perbedaan loop histerisis menunjukkan adanya perbedaan struktur pori pada $Mg_{1-x}Cu_xFOH$. Menurut Condon (2006), histerisis tipe H3 seperti yang dihasilkan oleh $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dengan $x = 0$ dan $0,025$ menunjukkan adanya pori berbentuk celah, sedangkan histerisis tipe H2 seperti yang dihasilkan oleh $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dengan $x = 0,050$ dan $0,075$ menunjukkan adanya pori tipe *ink-bottle*, yaitu pori dengan bagian dalam yang lebar tetapi dengan lubang masuk yang sempit. Histerisis tipe H2 juga menunjukkan kemungkinan terbentuknya pori yang saling terhubung seperti yang telah dijelaskan oleh Che dan Ve'drine, (2012). Adapun histerisis tipe H1 yang dihasilkan oleh $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dengan $x = 0,100$ dan $0,150$ menunjukkan terbentuknya pori dengan distribusi ukuran yang hampir seragam (Mikhail dan Robens, 1983).

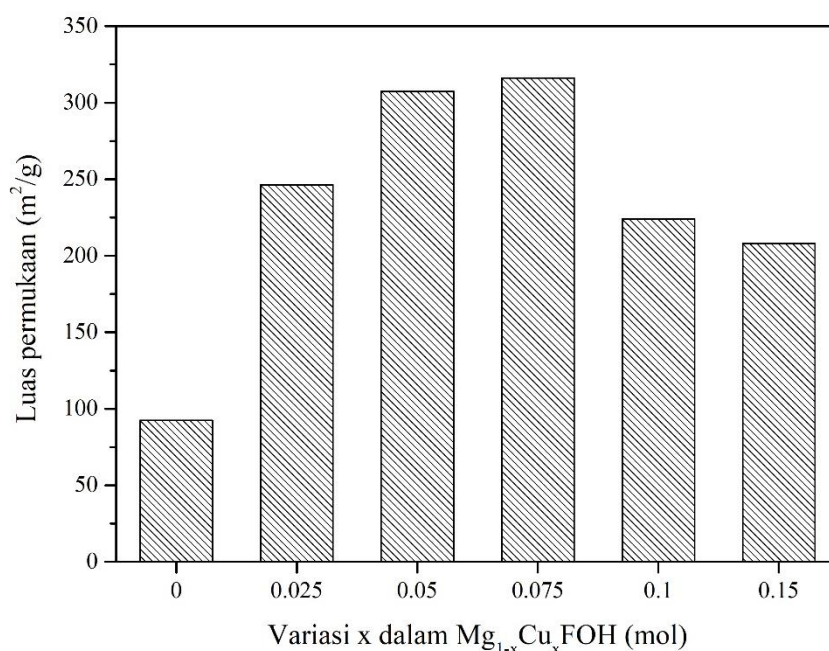
Data adsorpsi-desorpsi N_2 pada $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ selanjutnya digunakan untuk pengukuran luas permukaan dengan model BET. Hasil pengukuran luas permukaan $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dapat dilihat pada Tabel 4.3. Data luas permukaan yang diperoleh menunjukkan bahwa *doping* Cu dapat meningkatkan luas permukaan pada $Mg_{1-x}Cu_xFOH$. Pada variasi $x = 0$ atau variasi tanpa Cu, luas permukaan hanya $92,49 \text{ m}^2/\text{g}$. Namun pada variasi $x = 0,025$ – $0,150$, luas permukaan yang dihasilkan mencapai lebih dari $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Hasil ini didukung oleh Troncea dkk. (2011) yang telah melaporkan sintesis $MgF_{2-x}(OH)_x$ dengan hasil yang diperoleh adalah material dengan luas permukaan antara 200 – $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabel 4.3 Luas permukaan $Mg_{1-x}Cu_xFOH$

Variasi x	Luas permukaan (m^2/g)
0	92,49
0,025	246,33
0,050	307,35
0,075	316,05
0,100	223,92
0,150	207,94

Histogram luas permukaan katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dapat dilihat pada Gambar 4.13. Pada Gambar 4.13 dapat dilihat bahwa variasi $x = 0$ memiliki luas permukaan paling rendah. Kemudian luas permukaan mengalami peningkatan ketika dilakukan *doping* Cu. Luas permukaan meningkat dengan bertambahnya

jumlah *doping* Cu hingga mencapai variasi $x = 0,075$. Pada variasi $x = 0,075$ didapatkan luas permukaan terbesar, yaitu $316,05 \text{ m}^2/\text{g}$. Variasi $x = 0,100$ dan $0,150$ ternyata justru menghasilkan luas permukaan yang lebih kecil daripada luas permukaan variasi $x = 0,075$. Hasil ini menunjukkan bahwa variasi $x = 0,075$ merupakan variasi yang sesuai untuk mendapatkan luas permukaan optimum. Pada variasi $x = 0,100$ dan $0,150$, jumlah Cu yang ditambahkan sudah melebihi jumlah optimum. Akibatnya sebagian Cu tidak dapat masuk ke dalam struktur kristal $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dan hanya berada di permukaan, sehingga mengakibatkan penurunan luas permukaan seperti yang telah dijelaskan oleh Murthy dkk. (2004).



Gambar 4.13 Histogram luas permukaan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

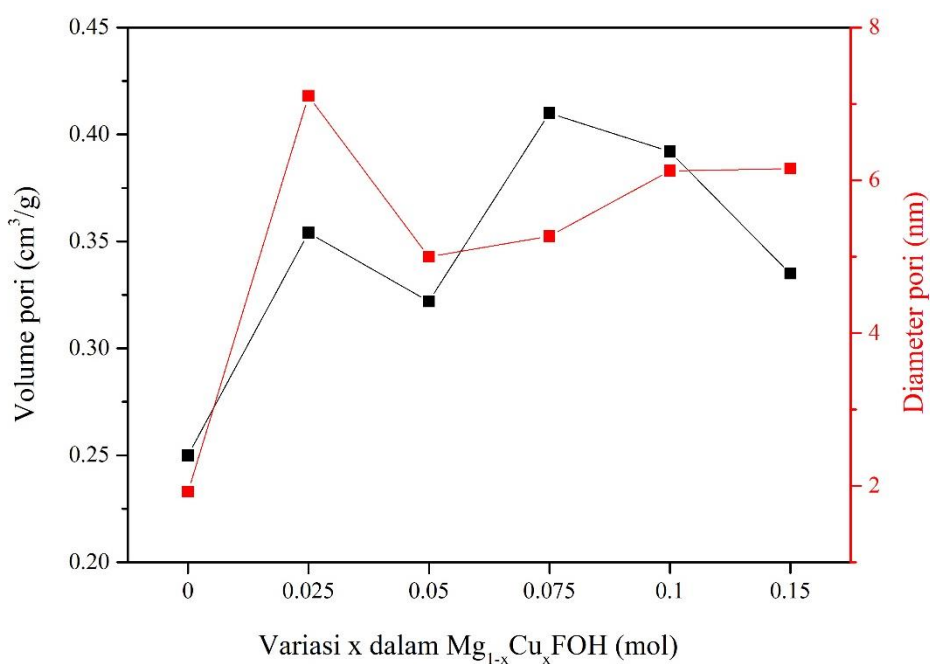
Tabel 4.4 Volume dan diameter pori $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Variasi x (mol)	Volume pori (cm^3/g)	Diameter pori (nm)
0	0,250	1,922
0,025	0,354	7,103
0,050	0,322	4,999
0,075	0,410	5,270
0,100	0,392	6,124
0,150	0,335	6,153

Selain luas permukaan, volume dan diameter pori juga merupakan karakter material katalis yang sangat penting untuk diukur. Volume dan diameter pori katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ diukur dengan model BJH. Hasil pengukuran volume dan diameter pori $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dapat dilihat pada

Tabel 4.4. $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ memiliki volume pori antara 0,25–0,41 cm^3/g dan diameter pori antara 1,92–7,10 nm.

Grafik aluran volume dan diameter pori terhadap variasi x dalam $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dapat dilihat pada Gambar 4.14. Dari Gambar 4.14 tersebut dapat dilihat bahwa secara umum variasi dengan *doping* Cu menghasilkan volume dan diameter pori yang lebih besar daripada volume dan diameter pori pada variasi tanpa *doping* Cu. Namun aluran volume pada $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ tidak sepenuhnya menunjukkan kesesuaian dengan jumlah *doping* Cu.



Gambar 4.14 Aluran volume dan diameter pori terhadap variasi x dalam $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Aluran diameter pori juga tidak sepenuhnya sesuai dengan jumlah *doping* Cu. Diameter pori meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah *doping* Cu pada variasi $x = 0-0,025$, tetapi kemudian diameter pori mengalami penurunan

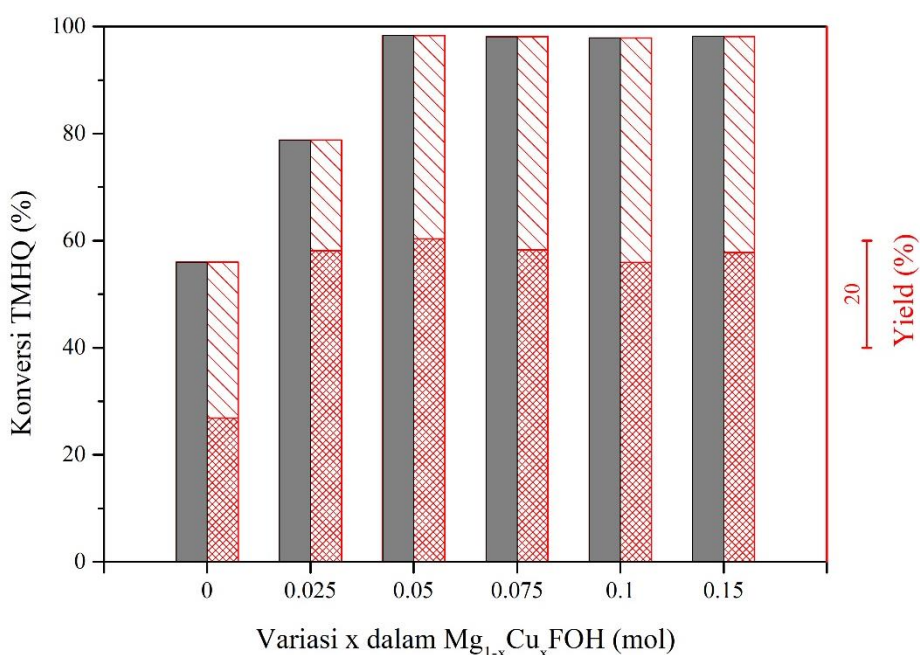
pada variasi 0,050. Diameter pori kembali mengalami peningkatan pada variasi $x = 0,075$. Adapun penurunan diameter pori yang terjadi pada variasi $x = 0,100$ dan 0,150, hal ini kemungkinan terjadi karena *doping* Cu telah melewati jumlah optimum, sehingga tidak semua Cu yang ditambahkan dapat masuk ke dalam struktur $Mg_{1-x}Cu_xFOH$. Cu yang tidak dapat masuk ke dalam struktur $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ mengisi pori-pori yang ada, sehingga diameter pori pada variasi $x = 0,100$ dan 0,150 menjadi lebih kecil. Besar volume dan diameter pori pada $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ yang tidak sepenuhnya berhubungan dengan jumlah *doping* ini seperti yang telah dilaporkan oleh Zhang dkk. (2009).

4.4. Hasil Uji Katalisis pada Reaksi TMHQ dengan Isofitol

Katalis hasil sintesis yang telah dikarakterisasi selanjutnya diuji aktivitasnya pada reaksi TMHQ dengan isofitol. TMHQ dan isofitol dengan perbandingan mol 1:1 direaksikan dalam pelarut metanol dengan katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$. Reaksi diawali dengan pencampuran TMHQ dan katalis ke dalam metanol. Campuran ini direfluks pada suhu $65^{\circ}C$ selama 30 menit. Tujuan dari tahap ini adalah aktivasi TMHQ. Isofitol selanjutnya ditambahkan ke dalam campuran reaksi secara perlahan tetes demi tetes. Penambahan isofitol secara perlahan perlu dilakukan karena katalis asam dapat membuat isofitol mengalami dehidrasi menjadi fitadiena seperti yang telah dilaporkan oleh Wuttke dkk. (2008). Penambahan secara perlahan dapat membuat isofitol segera bereaksi dengan TMHQ untuk menghasilkan produk. Setelah penambahan isofitol, campuran reaksi direfluks kembali selama 3 jam.

Menurut Candu dkk. (2011), produk dominan yang dihasilkan oleh reaksi TMHQ dengan isofitol adalah α -tokoferol dan benzofuran. Hasil reaksi yang diperoleh pada penelitian ini berwarna kuning tua, sehingga diduga mengandung α -tokoferol dan benzofuran sebagaimana hasil reaksi pada penelitian Indrayanah (2011). Oleh karena itu, dilakukan ekstraksi dengan n-heksana untuk memisahkan produk α -tokoferol dan benzofuran. Benzofuran akan terekstraksi ke dalam n-heksana, sementara α -tokoferol tetap berada di dalam metanol. Fraksi metanol dan n-heksana selanjutnya dianalisis dengan HPLC untuk menentukan sisa TMHQ serta jumlah produk yang dihasilkan.

Hasil analisis HPLC dari semua sampel tidak menunjukkan adanya α -tokoferol. Hasil analisis HPLC kemudian digunakan untuk perhitungan konversi, selektivitas, dan *yield* yang secara berturut-turut dilakukan sesuai dengan Persamaan 3.1, 3.2 dan 3.3. Perhitungan konversi didasarkan pada jumlah TMHQ karena TMHQ lebih stabil daripada isofitol. Hasil perhitungan konversi dan *yield* katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ pada reaksi TMHQ dengan isofitol dapat dilihat pada Gambar 4.15.

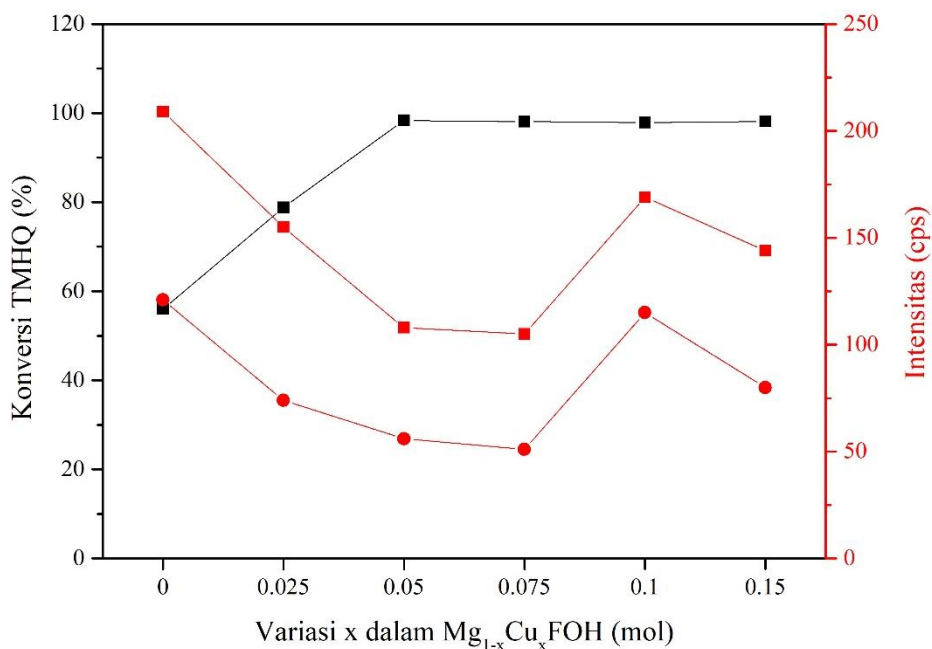


Gambar 4.15 Konversi (■), *yield* benzofuran (▨) dan *yield* produk lain (▧) katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$

Konversi TMHQ yang dihasilkan katalis dengan *doping* Cu (variasi $x = 0,025-0,150$) lebih tinggi daripada konversi TMHQ katalis tanpa *doping* Cu (variasi $x = 0$). Katalis tanpa *doping* Cu hanya menghasilkan konversi sebesar 56% sementara katalis dengan *doping* Cu mampu menghasilkan konversi TMHQ lebih dari 75%. Konversi TMHQ tertinggi dihasilkan oleh katalis dengan variasi $x = 0,050$, yaitu sebesar 98,4%. Urutan konversi TMHQ yang dihasilkan oleh katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ secara keseluruhan adalah $MgFOH < Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH < Mg_{0,900}Cu_{0,100}FOH < Mg_{0,925}Cu_{0,075}FOH < Mg_{0,850}Cu_{0,150}FOH < Mg_{0,950}Cu_{0,050}FOH$. *Doping* Cu yang dilakukan pada katalis $MgFOH$ terbukti

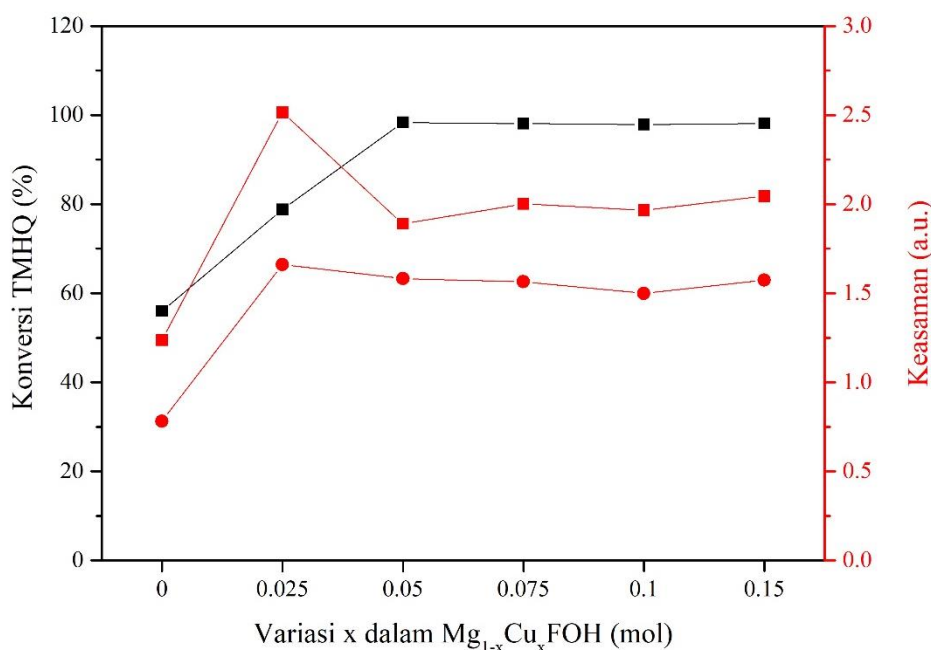
dapat meningkatkan konversi TMHQ pada reaksi TMHQ dengan isofitol hingga sebesar 42,4%. Peningkatan konversi katalis dengan *doping* logam ini seperti yang telah dilaporkan oleh Murthy dkk. (2004) yaitu *doping* logam Ga pada katalis MgF_2 dapat meningkatkan konversi pada reaksi dismutasi CCl_2F_2 .

Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ menghasilkan *yield* benzofuran antara 56–60,4%. Katalis tanpa *doping* Cu menghasilkan *yield* benzofuran terendah yaitu sebesar 56%, sedangkan *yield* benzofuran tertinggi dihasilkan oleh katalis dengan variasi $x = 0,050$ yaitu sebesar 60,4%. Urutan *yield* benzofuran yang dihasilkan oleh katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ secara keseluruhan adalah $\text{MgFOH} < \text{Mg}_{0,900}\text{Cu}_{0,100}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,925}\text{Cu}_{0,075}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{FOH}$. *Yield* benzofuran yang dihasilkan oleh katalis dengan variasi $x = 0,100$ dan $0,150$ ternyata justru lebih rendah daripada *yield* katalis dengan variasi $x = 0,025$ – $0,075$. Hal ini kemungkinan terjadi karena jumlah *doping* Cu pada katalis dengan $x = 0,100$ dan $0,150$ telah melewati jumlah optimum seperti yang telah dilaporkan oleh Wuttke dkk. (2012).



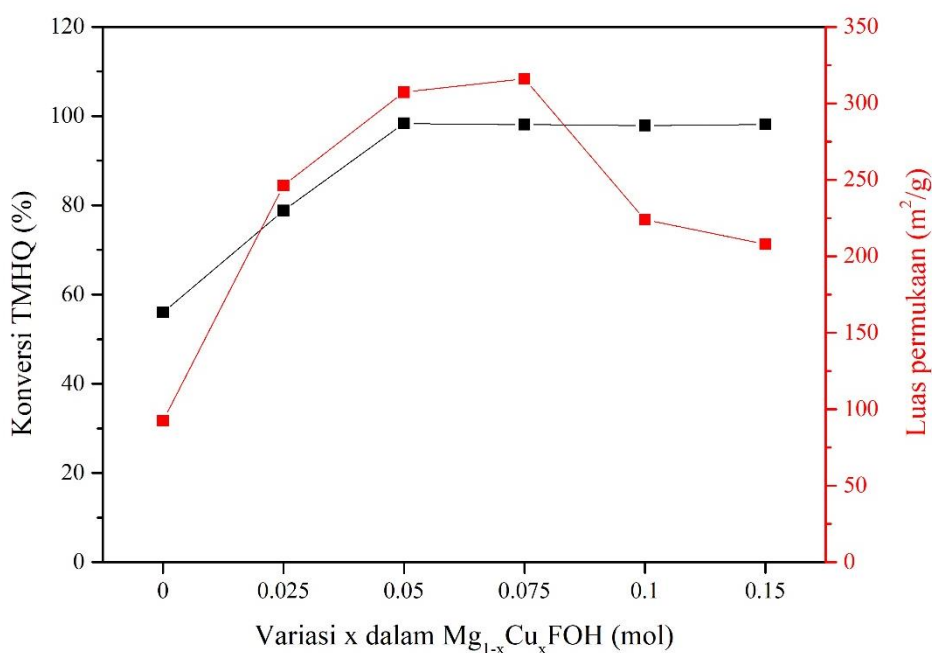
Gambar 4.16 Aluran konversi (—■—) terhadap intensitas puncak difraktogram pada $2\theta = 40,4^\circ$ (—■—) dan $53,5^\circ$ (—●—) katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Aktivitas katalitik suatu material dipengaruhi oleh karakteristik material tersebut (Ross, 2012). Oleh karena itu, konversi TMHQ dan *yield* katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ pada reaksi TMHQ dengan isofitol perlu dikaitkan dengan hasil karakterisasi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$. Keterkaitan antara konversi TMHQ katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan hasil karakterisasi XRD dapat dilihat pada Gambar 4.16. Konversi yang dihasilkan oleh katalis dengan variasi $x = 0-0,075$ terlihat menunjukkan keterkaitan dengan intensitas puncak difraktogram, yaitu konversi berbanding terbalik dengan intensitas puncak difraktogram. Menurut Che dan Ve'drine (2012), intensitas puncak difraktogram sebanding dengan kristalinitas. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa konversi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ pada variasi $x = 0-0,075$ berbanding terbalik dengan kristalinitas. Hasil ini seperti yang diperoleh oleh Wang dkk. (2016) yaitu konversi katalis Cu/P25 pada reaksi hidrogenasi selektif dimetil oksalat berbanding terbalik dengan kristalinitas katalis. Namun demikian, hubungan antara konversi TMHQ dengan kristalinitas katalis pada variasi $x = 0,100$ dan $0,150$ tidak dapat diketahui dengan pasti yang kemungkinan akibat adanya fasa CuO pada kedua katalis tersebut.



Gambar 4.17 Aluran konversi (—■—) terhadap keasaman Brønsted (—■—) dan keasaman Lewis (—●—) katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Konversi TMHQ katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ selanjutnya dikaitkan dengan keasaman. Aluran konversi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ terhadap keasaman ditampilkan pada Gambar 4.17. Aluran konversi tidak sepenuhnya sama dengan aluran keasaman Brønsted maupun keasaman Lewis, tetapi dapat dilihat bahwa katalis dengan *doping* Cu ($x = 0,025\text{--}0,150$) memiliki keasaman dan konversi lebih tinggi daripada katalis tanpa *doping* Cu ($x = 0$). Keasaman yang lebih tinggi pada katalis dengan *doping* Cu dapat meningkatkan konversi katalis. Hasil ini sesuai dengan Gömöry dkk. (2010) yang melaporkan bahwa katalis dengan keasaman rendah kurang aktif pada reaksi TMHQ dengan isofitol. Keasaman berpengaruh terhadap konversi karena sisi asam berperan sebagai sisi aktif pada reaksi tersebut sebagaimana yang telah dijelaskan oleh Wang dkk. (2000) serta Bonrath dan Netscher (2005).

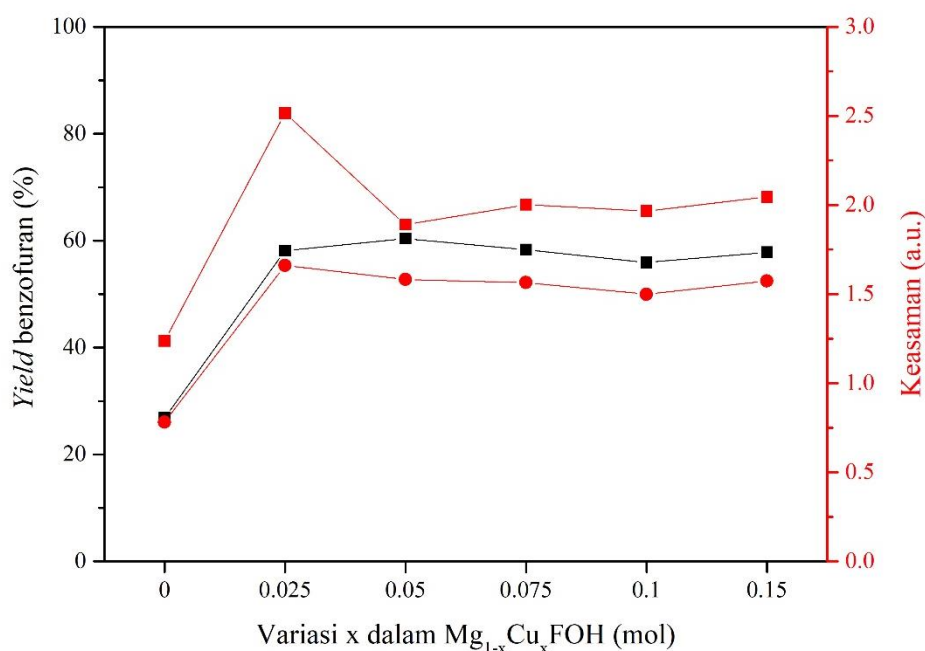


Gambar 4.18 Aluran konversi (—■—) terhadap luas permukaan (—■—) katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Aluran konversi TMHQ terhadap luas permukaan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dapat dilihat pada Gambar 4.18. Konversi TMHQ yang dihasilkan oleh katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan variasi $x = 0\text{--}0,075$ tampak sebanding dengan luas permukaan. Katalis dengan variasi $x = 0$ yang memiliki luas permukaan terendah

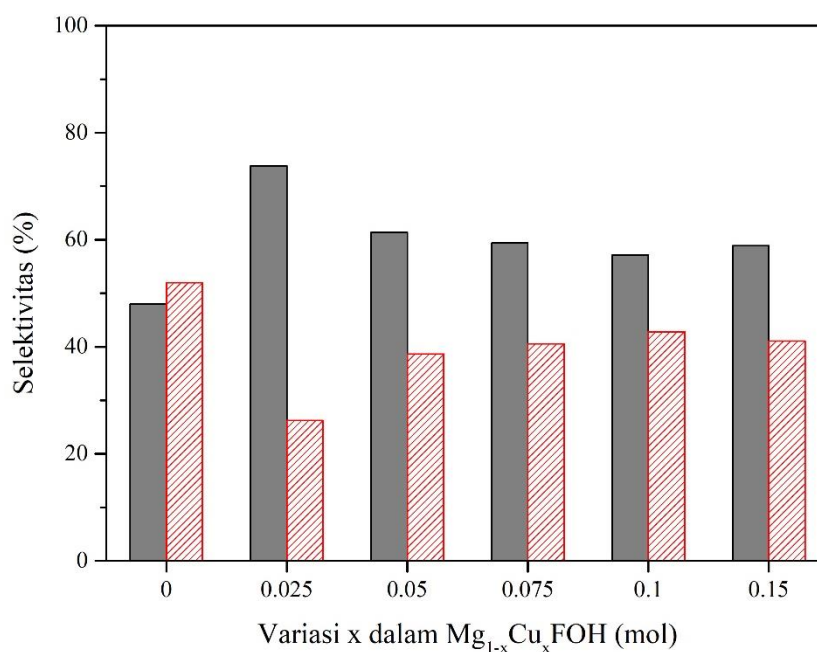
menghasilkan konversi terendah. Luas permukaan kemudian meningkat pada variasi $x = 0,025$ – $0,075$ yang juga disertai dengan peningkatan konversi. Namun luas permukaan katalis dengan variasi $x = 0,100$ dan $0,150$ tampak tidak terkait dengan konversi. Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan tidak terlalu berpengaruh terhadap konversi TMHQ. Hasil ini seperti yang diperoleh oleh Murthy dkk. (2004) yaitu konversi katalis $\text{FeF}_3/\text{MgF}_2$ pada reaksi benzoilasi anisol tidak menunjukkan keterkaitan dengan luas permukaan katalis.

Pembahasan berikutnya adalah keterkaitan antara *yield* benzofuran dengan hasil karakterisasi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$. Hasil karakterisasi yang menunjukkan keterkaitan dengan *yield* benzofuran adalah keasaman seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.19. Aluran *yield* benzofuran sesuai dengan aluran keasaman. Hasil ini menunjukkan bahwa *yield* benzofuran pada penelitian ini dipengaruhi oleh keasaman. Menurut Candu dkk. (2011), tahap awal dari reaksi TMHQ dengan isofitol yang merupakan reaksi alkilasi membutuhkan kombinasi antara sisi asam Lewis dan Brønsted. Sisi asam Lewis berperan untuk aktivasi TMHQ, sedangkan sisi asam Brønsted berperan untuk aktivasi isofitol (Gömöry dkk., 2011).



Gambar 4.19 Aluran *yield* (—■—) terhadap keasaman Brønsted (—■—) dan keasaman Lewis (—●—) katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Katalis yang baik tidak hanya bersifat aktif, tetapi juga selektif. Selektivitas katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ pada reaksi TMHQ dengan isofitol dapat dilihat pada Gambar 4.20. Produk dominan yang dihasilkan dari reaksi TMHQ dengan isofitol pada penelitian ini hanya benzofuran, sehingga dapat dikatakan bahwa katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ memiliki selektivitas yang tinggi terhadap benzofuran. Hasil ini berbeda dengan beberapa penelitian terdahulu yang melaporkan adanya dua produk dominan, yaitu α -tokoferol dan benzofuran (Schager dan Bonrath, 2000; Bonrath dkk., 2007; Coman dkk., 2008).

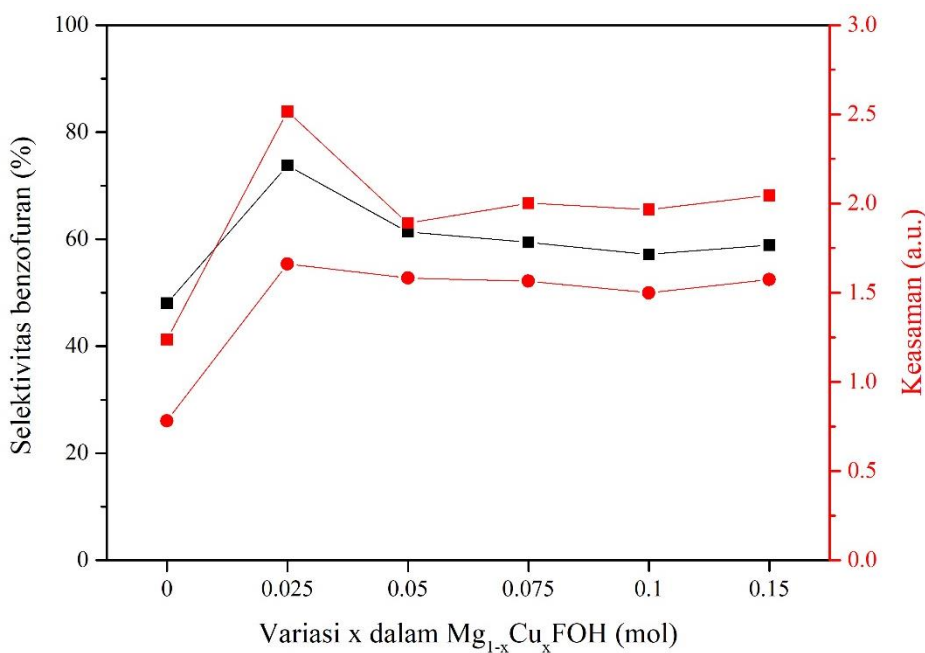


Gambar 4.20 Selektivitas benzofuran (■) dan selektivitas produk lain (▨) katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

Selektivitas benzofuran yang dihasilkan oleh katalis dengan *doping* Cu (variasi $x = 0,025-0,150$) pada penelitian ini lebih tinggi daripada katalis tanpa *doping* Cu (variasi $x = 0$). Hasil ini membuktikan bahwa *doping* Cu dalam katalis MgFOH tidak hanya meningkatkan aktivitas, tetapi juga selektivitas katalis pada reaksi TMHQ dengan isofitol. Selektivitas tertinggi dihasilkan oleh katalis dengan variasi $x = 0,025$, yaitu sebesar 73,8%. Urutan selektivitas yang dihasilkan oleh katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ secara keseluruhan adalah $\text{MgFOH} < \text{Mg}_{0,900}\text{Cu}_{0,100}\text{FOH} <$

$\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,925}\text{Cu}_{0,075}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}.$

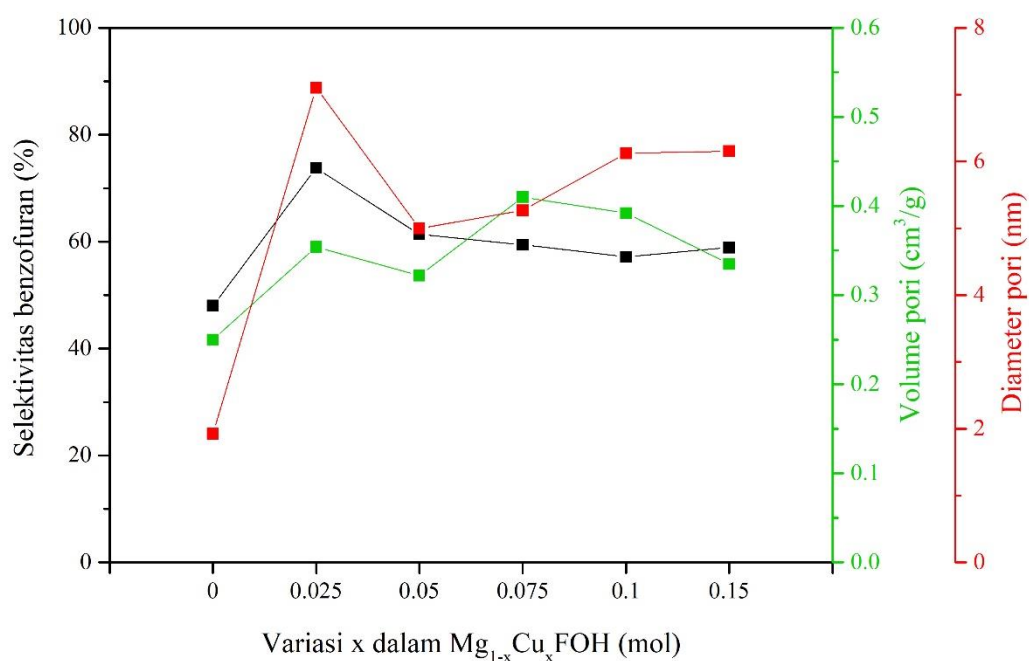
Hasil karakterisasi yang menunjukkan hubungan dengan selektivitas katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ adalah keasaman. Aluran selektivitas terhadap keasaman katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dapat dilihat pada Gambar 4.21. Dari Gambar 4.21 tersebut dapat dilihat bahwa selektivitas katalis sebanding dengan keasaman Lewis dan Brønsted. Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan $x = 0,025$ yang menghasilkan selektivitas tertinggi ternyata juga memiliki keasaman Lewis dan Brønsted tertinggi di antara variasi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ yang lain. Keterkaitan antara selektivitas dengan keasaman ini sesuai dengan hasil yang dilaporkan oleh Coman dkk. (2008) yaitu kombinasi sisi asam Lewis dan Brønsted berpengaruh terhadap selektivitas katalis pada reaksi TMHQ dengan isofitol.



Gambar 4.21 Aluran selektivitas (—■—) terhadap keasaman Brønsted (—■—) dan keasaman Lewis (—●—) katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$

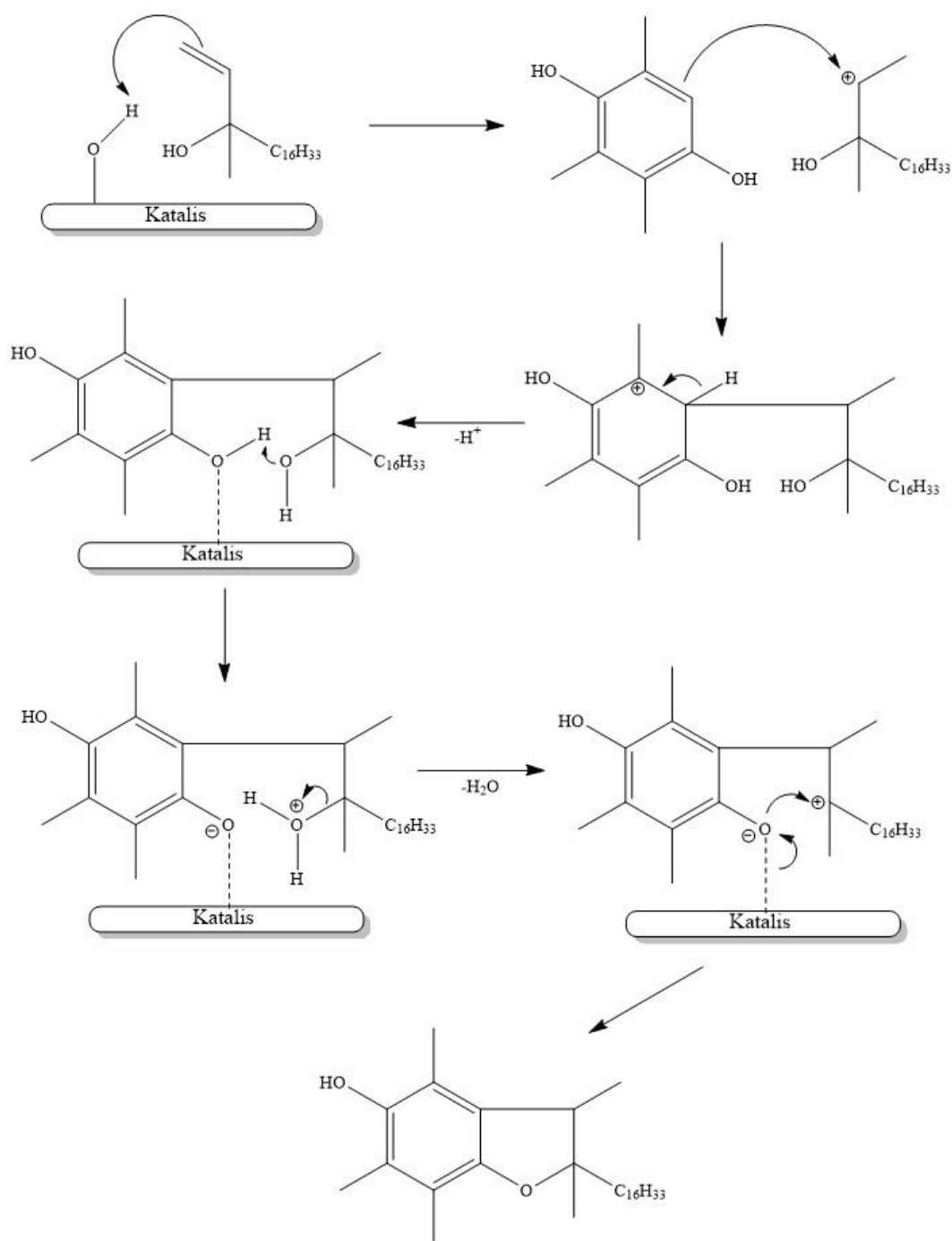
Menurut Leofanti dkk. (1997), volume dan diameter pori juga merupakan karakteristik yang dapat mempengaruhi selektivitas katalis. Namun pada penelitian ini, selektivitas katalis tidak dipengaruhi oleh volume maupun diameter pori seperti yang dapat dilihat dari aluran selektivitas terhadap volume dan

diameter pori pada Gambar 4.22. Aluran selektivitas tampak tidak menunjukkan hubungan dengan aluran volume dan diameter pori. Tidak adanya keterkaitan antara selektivitas dengan diameter pori kemungkinan terjadi karena diameter pori katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ lebih besar daripada ukuran produk yang dihasilkan dari reaksi TMHQ dengan isofitol. Hasil pengukuran diameter pori menunjukkan bahwa katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ memiliki diameter pori antara 2–7,5 nm sementara produk dari reaksi TMHQ dengan isofitol hanya berukuran kurang dari 2 nm. Hal ini membuat semua produk yang mungkin dihasilkan dari reaksi TMHQ dengan isofitol dapat terbentuk. Diameter pori akan berpengaruh terhadap selektivitas ketika ukurannya tidak jauh berbeda dengan ukuran molekul produk sebagaimana yang telah dijelaskan oleh Hattori (2014).



Gambar 4.22 Aluran selektivitas benzofuran (—■—) terhadap volume pori (—■—) dan diameter pori (—■—)

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan, dapat diusulkan mekanisme reaksi pembentukan benzofuran dengan katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ seperti terlihat pada Gambar 4.23.



Gambar 4.23 Usulan mekanisme pembentukan benzofuran

Reaksi pembentukan benzofuran terjadi dalam 2 tahap sebagaimana yang telah dijelaskan oleh Candu dkk. (2011). Tahap pertama adalah alkilasi Friedel-Crafts, sedangkan tahap kedua adalah penutupan cincin furan. Tahap pertama diawali dengan aktivasi isofitol oleh sisi asam Brønsted yang hasilnya berupa

senyawa karbokation sekunder. Karbokation kemudian bereaksi dengan TMHQ melalui mekanisme substitusi aromatik elektrofilik.

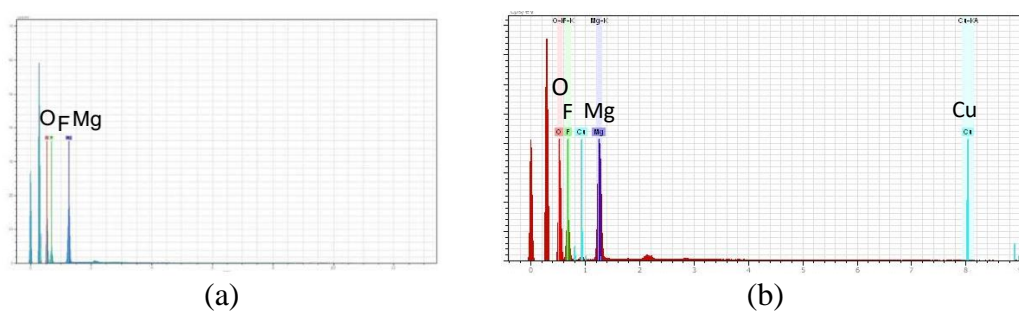
Mekanisme reaksi kemudian berlanjut ke tahap kedua, yaitu penutupan cincin furan. Sisi asam Lewis berperan sebagai sisi aktif pada tahap ini. Sisi asam Lewis membentuk ikatan dengan atom O pada gugus hidroksil TMHQ. Hal ini menyebabkan ikatan O-H pada gugus hidroksil TMHQ menjadi kurang stabil dan atom H lebih mudah diserang oleh nukleofilik. Dalam hal ini, gugus yang berperan sebagai nukleofilik adalah gugus -OH dari isofitol. Gugus -OH dari isofitol yang bersifat nukleofilik akan menyerang atom H dari gugus hidroksil TMHQ, sehingga terbentuk ikatan H-O-H yang kemudian diikuti dengan pelepasan molekul air akibat adanya penyetaraan muatan. Pelepasan molekul air mengakibatkan terbentuknya karbokation pada isofitol. Karbokation ini kemudian membentuk ikatan dengan atom O dari TMHQ yang telah kehilangan atom H, sehingga akhirnya terbentuk cincin furan yang merupakan indikasi terbentuknya senyawa benzofuran. Molekul benzofuran yang telah stabil dilepaskan oleh katalis dan menjadi produk reaksi.

4.5. Distribusi Unsur pada Permukaan Katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$

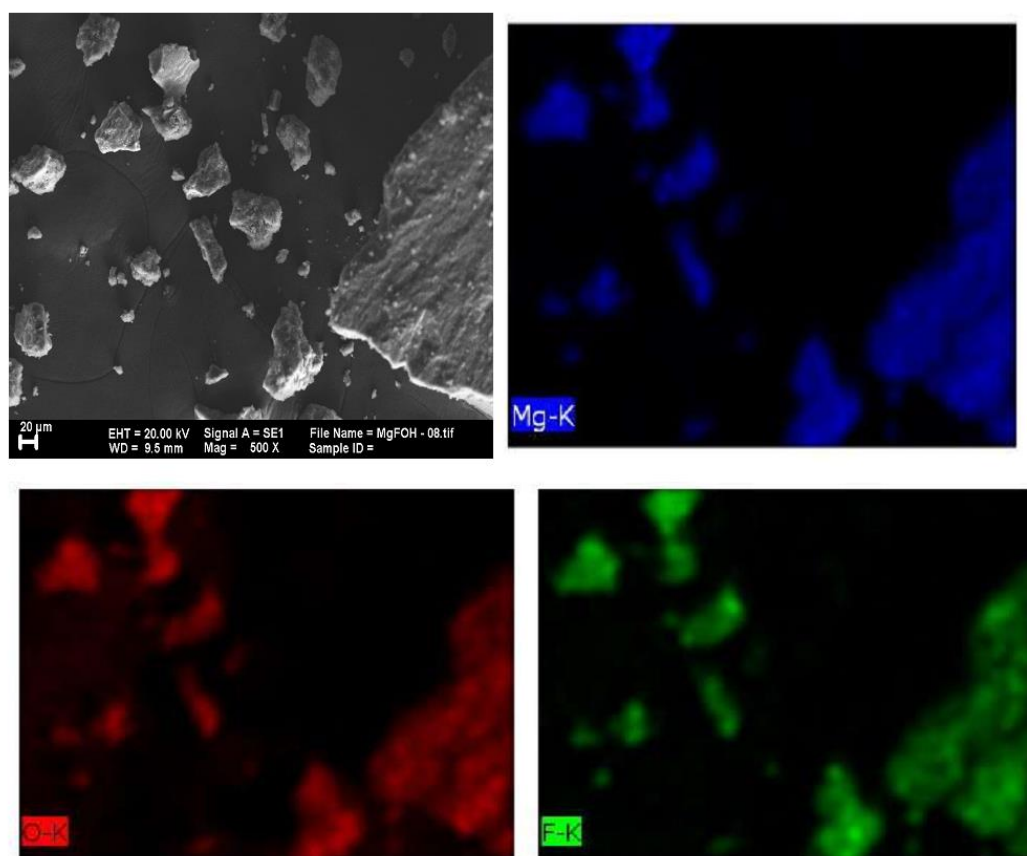
Morfologi dan distribusi unsur pada katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dianalisis dengan SEM-EDX. Katalis yang dianalisis adalah katalis MgFOH ($x = 0$) dan $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ ($x = 0,025$). Katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ dipilih untuk mewakili katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$ dengan *doping* Cu karena menghasilkan selektivitas benzofuran tertinggi. Analisis dengan EDX menunjukkan unsur-unsur yang terdapat pada katalis MgFOH dan $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$. Hasil EDX katalis MgFOH dan $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ dapat dilihat pada Gambar 4.24.

Hasil analisis SEM-EDX dari katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ dibandingkan dengan hasil analisis katalis MgFOH. Hasil analisis SEM dan *mapping* dari kedua katalis secara berturut-turut dapat dilihat pada Gambar 4.25 dan Gambar 4.26. Katalis MgFOH dan $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ tampak memiliki morfologi yang tidak beraturan. Pada katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH$ terdapat logam Cu. Dari hasil *mapping* tampak bahwa logam Cu telah terdispersi sempurna pada katalis

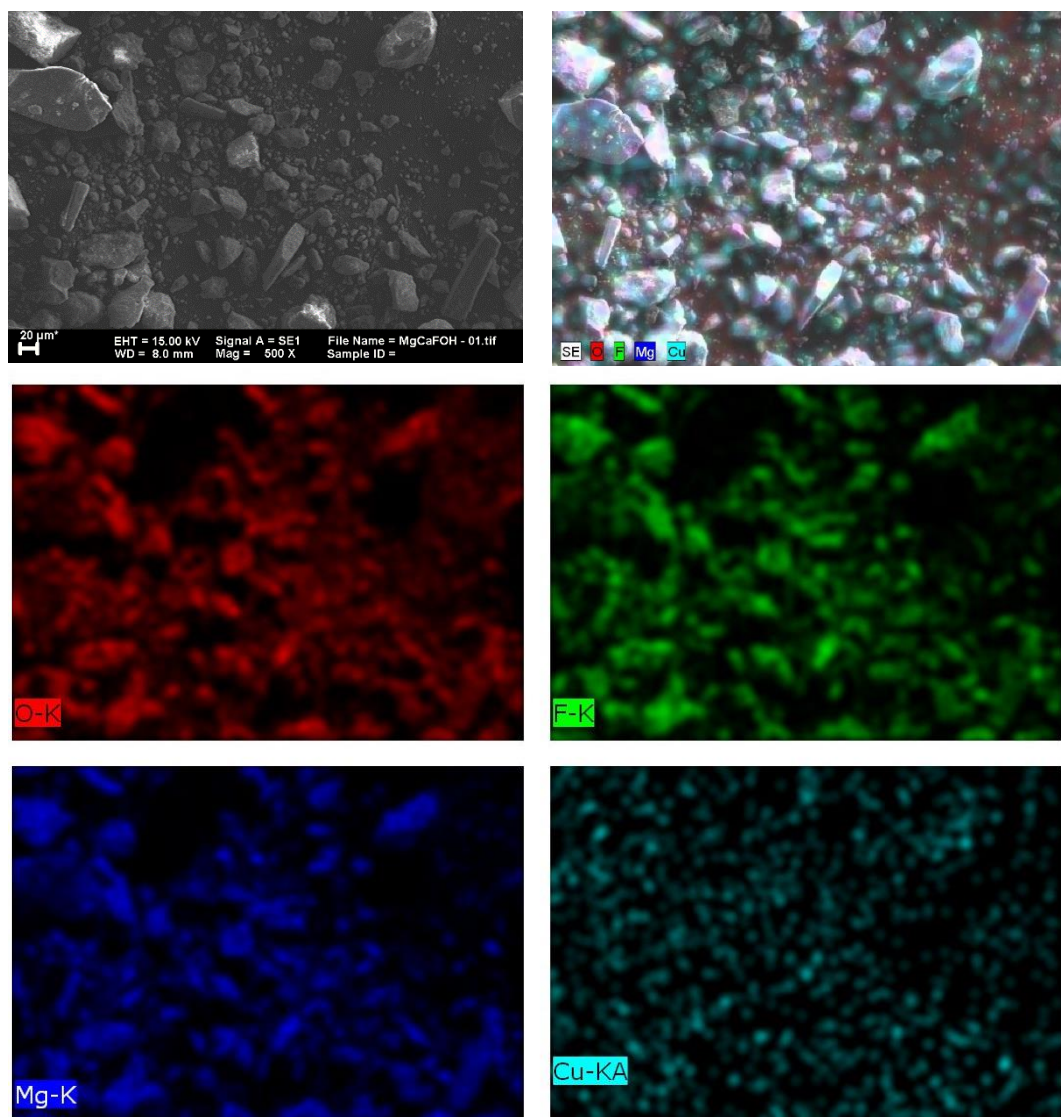
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$. Hasil ini menunjukkan bahwa doping Cu pada katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$ telah berhasil dilakukan.



Gambar 4.24 Hasil EDX katalis MgFOH (a) dan $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$ (b)



Gambar 4.25 Hasil SEM dan *mapping* katalis MgFOH



Gambar 4.26 Hasil SEM dan mapping katalis $\text{Mg}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{FOH}$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan dari hasil yang diperoleh serta pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. Struktur kristal $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ menunjukkan kemiripan dengan struktur kristal MgF_2 . Doping Cu hanya berhasil dilakukan sampai pada variasi doping 0,075 mol. Doping Cu dapat meningkatkan keasaman MgFOH . Variasi jumlah doping Cu tidak banyak berpengaruh terhadap keasaman katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$. Variasi doping Cu tidak menunjukkan hubungan dengan luas permukaan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$.

Doping Cu dapat meningkatkan aktivitas katalis MgFOH pada reaksi trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol. Aktivitas ditentukan berdasarkan konversi TMHQ. Aktivitas optimum dihasilkan oleh katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$ dengan nilai konversi TMHQ 78,8%. *Yield* dan selektivitas benzofuran secara berturut-turut diperoleh sebesar 58,1 dan 73,8%. *Yield* dan selektivitas benzofuran dipengaruhi oleh keasaman baik keasaman Lewis maupun keasaman Brønsted pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$. Semakin tinggi keasaman Lewis dan Brønsted pada katalis, semakin tinggi *yield* dan selektivitas benzofuran. Di sisi lain, *yield* dan selektivitas benzofuran tidak dipengaruhi oleh luas permukaan maupun volume dan diameter pori katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$.

5.2. Saran

Saran untuk penelitian berikutnya adalah perlu dilakukan pengamatan *in situ* untuk mengetahui lebih lanjut peran sisi asam katalis dalam mekanisme reaksi TMHQ dengan isofitol.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Ameri, M., Asghari, A., Amoozadeh, A., Bakherad, M., dan Nematollahi, D. (2015), "An Efficient, Simple, Non-Catalytic Electrosynthesis of New Polycyclic Benzofuran Derivatives." *Tetrahedron Letters*, Vol. 56, hal. 2141–2144.
- Atkins, P., Armstrong, F., Overton, T., Rourke, J., dan Weller, M. (2009), *Shriver and Atkin's Inorganic Chemistry*, edisi 5, W. H. Freeman.
- Benaglia, M. (2009), *Recoverable and Recyclable Catalysts*, edisi 1, John Wiley & Sons Ltd.
- Bonrath, W., Dittel, C., Giraudi, L., Netscher, T., dan Pabst, T. (2007), "Rare Earth Triflate Catalysts in the Synthesis of Vitamin E and Its Derivatives." *Catalysis Today*, Vol. 121, No. 1–2, hal. 65–70.
- Bonrath, W., dan Netscher, T. (2005), "Catalytic Processes in Vitamins Synthesis and Production." *Applied Catalysis A: General*, Vol. 280, No. 1, hal. 55–73.
- Brown, W.H., dan Poon, T. (2014), *Introduction to Organic Chemistry*, edisi 5, Wiley.
- Busca, G. (2014), *Heterogeneous Catalytic Materials*, Elsevier, Amsterdam.
- Candu, N., Wuttke, S., Kemnitz, E., Coman, S.M., dan Parvulescu, V.I. (2011a), "Friedel–Crafts Alkylations on Nanoscopic Inorganic Fluorides." *Applied Catalysis A: General*, Vol. 391, hal. 169–174.
- Célérrier, S., dan Richard, F. (2015), "Promising Heterogeneous Catalytic Systems Based on Metal Fluorides and Oxide Hydroxide Fluorides: A Short Review." *Catalysis Communications*, Vol. 67, hal. 26–30.
- Che, M., dan Ve´drine, J.C., ed. (2012), *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, Vol. 1 & 2, Wiley-VCH.

- Chen, S.Y., Mochizuki, T., Abe, Y., Toba, M., dan Yoshimura, Y. (2014), “Ti Incorporated SBA-15 Mesoporous Silica as an Efficient and Robust Lewis Solid Acid Catalyst for the Production of High-Quality Biodiesel Fuels.” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 148–149, hal. 344–56.
- Clearfield, A., Reibenspies, J., dan Bhuvanesh, N. (2008), *Principles and Applications of Powder Diffraction*, edisi 1, Wiley-Blackwell.
- Collin, G., dan Höke, H. (2000), “Benzofurans.” dalam *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Coman, S. M., Wuttke, S., Vimont, A., Daturi, M., dan Kemnitz, E. (2008), “Catalytic Performance of Nanoscopic, Aluminium Trifluoride-Based Catalysts in the Synthesis of (All-Rac)- α -Tocopherol.” *Advanced Synthesis & Catalysis*, Vol. 350, No. 16, hal. 2517–2524.
- Coman, S.M., Pop, G., Stere, C., Parvulescu, V.I., Beltrán, D., dan El Haskouri, J. (2007), “New Heterogeneous Catalysts for Greener Routes in the Synthesis of Fine Chemicals.” *Journal of Catalysis*, Vol. 251, No. 2, hal. 388–99.
- Condon, J.B. (2006), *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*, edisi 1, Elsevier Science.
- Crayston, J.A. (2003), “1.40 - Sol–Gel.” dalam *Comprehensive Coordination Chemistry II*, diedit oleh McCleverty, J.A. dan Meyer, T.J., 711–30, Pergamon, Oxford.
- De Jong, K.P. (2009), *Synthesis of Solid Catalysts*, edisi 1, Wiley.
- Djawa, J.P.T. (2016), *Sintesis dan Karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Serta Aplikasinya pada Reaksi Trimetilhidrokuinon DAN Isofitol*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- El-Karim, S.S.A., Anwar, M.M., Mohamed, N.A., Nasr, T., dan Elseginy, S.A. (2015), “Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking Studies of Novel Benzofuran–pyrazole Derivatives as Anticancer Agents.” *Bioorganic Chemistry*, Vol. 63, hal. 1–12.

- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., dan Weitkamp, J., ed. (2008), *Handbook of Heterogeneous Catalysis 1-8*, edisi 2, John Wiley & Sons Inc.
- Finkelshtein, E.I., Morozova, T.A., Shamsiev, R.S., Belozertseva, E.A., dan Katsman, E.A. (2016), “Self Association of α -Tocopherol in Solutions. Infrared Absorption and Theoretical Study.” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1109, hal. 74–81.
- Fonds der Chemischen Industrie, (1996), *Katalyse*, Textheft 19, “Herausgeber, Fonds der Chemischen Industrier nur Forderung der Chemie and Biologischen Chemie inVerband der Chemischen”, Frankfurt, ISSN 0174-366X
- Frouri, F., Célérier, S., Ayrault, P., dan Richard, F. (2015), “Inorganic Hydroxide Fluorides as Solid Catalysts for Acylation of 2-Methylfuran by Acetic Anhydride.” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 168–169, hal. 515–23.
- Gömöry, J., Králik, M., dan Kaszonyi, A. (2011a), “Towards the Synthesis of (All-Rac)- α -Tocopherol from Trimethylhydroquinone and Isophytol at Reduced Pressure.” *Acta Chimica Slovaca*, Vol. 4, No. 1, hal. 3–14.
- (2011b), “Zinc Catalyst Recycling in the Preparation of (All-Rac)- α -Tocopherol from Trimethylhydroquinone and Isophytol.” *Chemical Papers*, Vol. 65, No. 4,
- Gömöry, J., Králik, M., Kaszonyi, A., dan Mravec, D. (2010), “Study of (All-Rac)- α -Tocopherol Synthesis from Trimethylhydroquinone and Isophytol at the Presence of Solid Catalysts.” *Acta Chimica Slovaca*, Vol. 3, No. 2, Hal. 110–21.
- Harris, J.W., Cordon, M.J., Iorio, J.R.D., Vega-Vila, J.C., Ribeiro, F.H., dan Gounder, R. (2016), “Titration and Quantification of Open and Closed Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites That Catalyze Glucose Isomerization.” *Journal of Catalysis*, Vol. 335, hal. 141–54.
- Harvey, D.T. (1999), *Modern Analytical Chemistry*, edisi 1, McGraw-Hill.

- Hattori, H. (2014), *Solid Acid Catalysis : From Fundamentals to Applications*, Pan Stanford Publishing.
- Hemmann, F., Telleria, I.A., Kemnitz, E., dan Jäger, C. (2013), “Probing Slow Chemical Exchange of Pyridine Molecules at Acid Magnesium Hydroxide Fluoride Surfaces by ^{15}N NMR.” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 28, hal. 14710–16.
- Heravi, M.M., Zadsirjan, V., Hamidi, H., dan Amiri, P.H.T. (2017), “Total Synthesis of Natural Products Containing Benzofuran Rings.” *RSC Advances*.
- Housecroft, C., dan Sharpe, A.G. (2012), *Inorganic Chemistry*, edisi 4, Prentice Hall.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A., dan Keiter, R.L. (1993), *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, edisi 4, Harper Collins College Publishers.
- Indrayanah, S. (2011), *Sintesis, Karakterisasi dan Evaluasi Katalitik Cu-EDTA Berpendukung MgF_2 Untuk Produksi Vitamin E*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia.
- Inkson, B.J. (2016), “2 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization.” dalam *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, diedit oleh Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., dan Herrmann, H.G., Woodhead Publishing.
- Kaur, M., Sharma, S., dan Bedi, P.M.S. (2015), “Silica Supported Brönsted Acids as Catalyst in Organic Transformations: A Comprehensive Review.” *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 36, No. 4, hal. 520–49.
- Kemnitz, E. (2015), *Nanoscale Metal Fluorides: A New Class of Heterogeneous Catalysts*. *Catalysis Science & Technology*, Vol. 5, No. 2.
- Kemnitz, E., dan Noack, J. (2015), “The Non-Aqueous Fluorolytic Sol–gel Synthesis of Nanoscaled Metal Fluorides.” *Dalton Transactions*.

- Kemnitz, E., Wuttke, S., dan Coman, S.M. (2011a), "Tailor-Made MgF_2 -Based Catalysts by Sol–Gel Synthesis." *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2011, No. 31.
- Kessler, V.G. (2004), "The Synthesis and Solution Stability of Alkoxide Precursors." dalam *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, diedit oleh Sakka, S., Vol. 1, Kluwer Academic Publisher.
- Khanam, H., dan Shamsuzzaman (2015), "Bioactive Benzofuran Derivatives: A Review." *European Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 97, hal. 483–504.
- Kumbhar, A., Kamble, S., Barge, M., Rashinkar, G., dan Salunkhe, R. (2012), "Brönsted Acid Hydrotrope Combined Catalyst for Environmentally Benign Synthesis of Quinoxalines and pyrido[2,3-B]pyrazines in Aqueous Medium." *Tetrahedron Letters*, Vol. 53, No. 22, Hal. 2756–60.
- Lalena, J.N., Cleary, D.A., Carpenter, E.E., dan Dean, N.F. (2008), *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*, Wiley.
- Layman, K.A., Ivey, M.M., dan Hemminger, J.C. (2003), "Pyridine Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on NiAl(100)." *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 33, hal. 8538–46.
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., dan Zecchina, A. (1997), "Catalyst Characterization: Characterization Techniques." *Catalysis Today*, Vol. 34, No. 3–4.
- Liao, J., Guo, P., dan Chen, Q. (2016), "Au-Catalyzed Synthesis of Benzofurans from Phenols and Alkynes Using Molecular Oxygen." *Catalysis Communications*, Vol. 77, No. Maret, hal. 22–25.
- Liu, Y., Chen, S., Liu, Z., Lu, Y., Xia, G., Liu, H., He, L., dan She, Z. (2015), "Bioactive Metabolites from Mangrove Endophytic Fungus *Aspergillus* Sp. 16-5B." *Marine Drugs*, Vol. 13, No. 5, hal. 3091–3102.

- Liu, Y, Jacobs, H.K., dan Gopalan, A.S. (2011), “A New Approach to Fused Furan Ring Systems and Benzofurans: Intramolecular Cyclization Reactions of Unsaturated Acyloxy Sulfone Derivatives.” *Tetrahedron Letters*, Vol. 52, No. 23, Hal. 2935–39.
- Lloyd, L. (2011), *Handbook of Industrial Catalysts*, edisi 1, Fundamental and Applied Catalysis, Springer US.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., dan Thommes, M. (2004), *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, edisi 1, Vol. 16, Springer Netherlands.
- Marassi, R., dan Nobili, F. (2009), “Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy.” dalam *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, diedit oleh Garche, J., Elsevier, Amsterdam.
- Marquès, S., Buchet, R., Popowycz, F., Lemaire, M., dan Mebarek, S. (2016), “Synthesis of Benzofuran Derivatives as Selective Inhibitors of Tissue-Nonspecific Alkaline Phosphatase: Effects on Cell Toxicity and Osteoblast-Induced Mineralization.” *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 26, No. 5, hal. 1457–59.
- Masfiah, L., dan Murwani, I.K. (2014), “Struktur Doping Logam Cu dalam MgF₂.” *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, Vol. 3, No. 2, hal. 2337–3520.
- McMurry, J.E. (2015), *Organic Chemistry*, edisi 9, Cengage Learning.
- Mikhail, R.S., dan Robens, E. (1983), *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface*, John Wiley & Sons.
- Misono, M. (2013), “Chapter 1 - Basis of Heterogeneous Catalysis.” Dalam *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides Perovskite and Heteropoly Catalysts*, diedit oleh Misono, M., Elsevier.
- Moulijn, J.A., van Leeuwen, P.W.N.M., dan van Santen, R.A., ed. (1993), *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier.

- Murthy, J.K., Gross, U., Rüdiger, S., dan Kemnitz, E. (2004), “FeF₃/MgF₂: Novel Lewis Acidic Catalyst Systems.” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 278, No. 1, hal. 133–38.
- Murthy, J.K., Groß, U., Ünveren, E., dan Kemnitz, E. (2004), “Mixed Metal Fluorides as Doped Lewis Acidic Catalyst Systems: A Comparative Study Involving Novel High Surface Area Metal Fluorides.” *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 125, No. 6.
- Nakamoto, K. (2009), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, edisi 6, Wiley.
- Ng, E.P., Law, S.P., Mukti, R.R., dan Adam, F. (2014), “Metal Chlorides Supported on Chiral Mesoporous Silica (MCl_x/CMS) as Highly Active Lewis Acid Catalyst for the Selective Hydroamination of Cyclohexene.” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45, No. 4, hal. 1435–42.
- Niemantsverdriet, J.W., dan Schlögl, R. (2013), “7.01 - Heterogeneous Catalysis: Introduction.” dalam *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, diedit oleh Reedijk, J.J. dan Poeppelmeier, K., Elsevier, Amsterdam.
- Noack, J., Emmerling, F., Kirmse, H., dan Kemnitz, E. (2011), “Sols of Nanosized Magnesium Fluoride: Formation and Stabilisation of Nanoparticles.” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 38.
- Paredes, A.M. (2014), “Microscopy: Scanning Electron Microscopy.” dalam *Encyclopedia of Food Microbiology*, edisi 2, diedit oleh Batt, C.A. dan Tortorello, M.L., edisi 2, Academic Press, Oxford.
- Parry, E.P. (1963), “An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity.” *Journal of Catalysis*, Vol. 2, hal. 371–79.
- Perego, C., dan Villa, P. (1997), “Catalyst Preparation Methods.” *Catalysis Today*, Vol. 34, No. 3–4, hal. 281–305.

- Petrucchi, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., dan Bissonnette, C. (2010), *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, edisi 10, Pearson, United States of America.
- Poh, N.E., Nur, H., Muhid, M.N.M., dan Hamdan, H. (2006), "Sulphated Al-MCM-41: Mesoporous Solid Brønsted Acid Catalyst for Dibenzoylation of Biphenyl." *Catalysis Today*, Vol. 114, No. 2–3, hal. 257–62.
- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Ni'mah, Y.L., dan Fadlan, A. (2016), *Karakterisasi Struktur Padatan*, edisi 1, Deepublish, Yogyakarta.
- Prescott, H.A., Li, Z.J., Kemnitz, E., Deutsch, J., dan Lieske, H. (2005), "New Magnesium Oxide Fluorides with Hydroxy Groups as Catalysts for Michael Additions." *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 15, No. 43, hal. 4616–28.
- Radityo, R.F., Rosyidah, A., Setyawati, H., dan Murwani, I.K. (2016), "Characterization of a Series Nickel Doped Magnesium Hydroxyfluoride $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ with XRD and FTIR." *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1746, No. 1.
- Rafiee, E., Tork, F., dan Joshaghani, M. (2006), "Heteropoly Acids as Solid Green Brønsted Acids for a One-Pot Synthesis of β -Acetamido Ketones by Dakin–West Reaction." *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 16, No. 5, hal. 1221–26.
- Rahmatpour, A., dan Mohammadian, S. (2013), "Polystyrene-Supported $TiCl_4$ as a Novel, Efficient and Reusable Polymeric Lewis Acid Catalyst for the Chemoselective Synthesis and Deprotection of 1,1-Diacetates under Eco-Friendly Conditions." *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 16, No. 10, hal. 912–19.
- Regalbuto, J. (2006), *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, CRC Press.
- Ross, J.R.H. (2012), *Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications*, Elsevier.

- Saberi, A., Negahdari, Z., Bouazza, S., dan Porada, M.W. (2010), "Synthesis and Characterization of Crystalline Nanosized MgF_2 Powder via Microemulsion Route." *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 131, No. 12, hal. 1353–55.
- Schager, F., dan Bonrath, W. (1999), "Synthesis of D,L- α -Tocopherol Using Strong Solid Acids as Catalysts." *Journal of Catalysis*, Vol. 182, No. 1, hal. 282–84.
- (2000), "Synthesis of D,L- α -Tocopherol Using 'microencapsulated' Catalysts." *Applied Catalysis A: General*, Vol. 202, No. 1, hal. 117–20.
- Scholz, G., Stosiek, C., Feist, M., dan Kemnitz, E. (2012), "Magnesium Hydroxide Fluorides – New Materials with Adjustable Composition and Properties." *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2012, No. 14,
- Setyawati, H. (2010), *Katalis [Fe(EDTA)]⁻ Berpendukung MgF_2 Untuk Sintesis Vitamin E*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., dan Crouch, S.R. (2004), *Fundamentals of Analytical Chemistry*, edisi 8, Brooks/Cole.
- Smith, B.C. (2011), *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, edisi 2, CRC Press.
- Sun, S.X., Wang, J.J., Xu, Z.J., Cao, L.Y., Shi, Z.-F., dan Zhang, H.L. (2014), "Highly Efficient Heterogeneous Synthesis of Benzofurans under Aqueous Condition." *Tetrahedron*, Vol. 70, No. 24, hal. 3798–3806.
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., dan Hattori, H. (1990), *New Solid Acids and Bases*, Kodansha.
- Telleria, I.A., Hemmann, F., Jäger, C., Arias, P.L., dan Kemnitz, E. (2013), "Functionalized Partially Hydroxylated MgF_2 as Catalysts for the Dehydration of D-Xylose to Furfural." *Journal of Catalysis*, Vol. 305, , Hal. 81–91.
- Tro, N.J. (2013), *Chemistry: A Molecular Approach*, edisi 3, Prentice Hall.

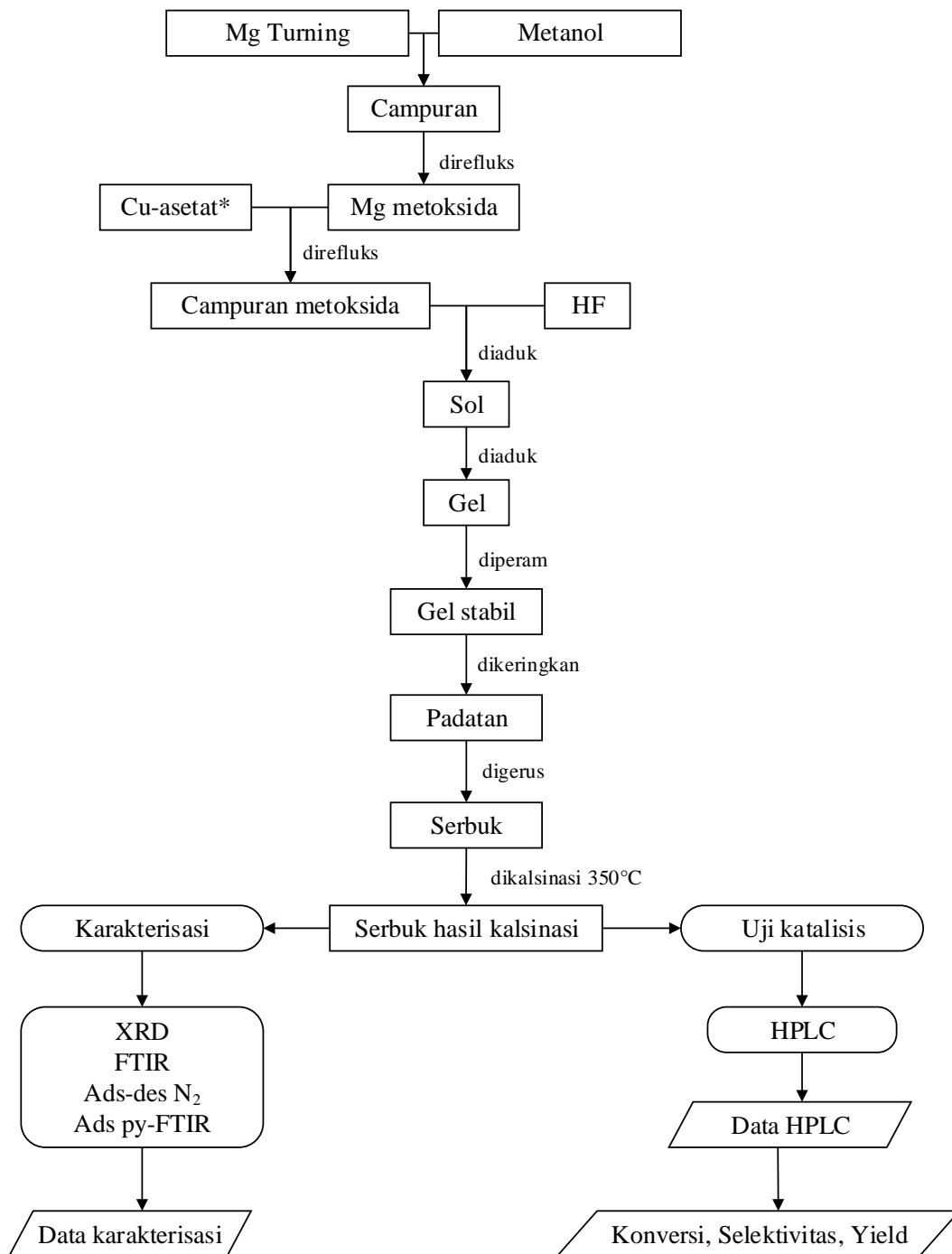
- Troncea, S.B., Wuttke, S., Kemnitz, E., Coman, S.M., dan Parvulescu, V.I. (2011), “Hydroxylated Magnesium Fluorides as Environmentally Friendly Catalysts for Glycerol Acetylation.” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 107, No. 3–4, hal. 260–67.
- Wang, B., Cui, Y., Wen, C., Chen, X., Dong, Y., dan Dai, W.L. (2016), “Role of Copper Content and Calcination Temperature in the Structural Evolution and Catalytic Performance of Cu/P25 Catalysts in the Selective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate.” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 509, hal. 66–74.
- Wang, H., dan Xu, B.-Q. (2004), “Catalytic Performance of Nafion/SiO₂ Nanocomposites for the Synthesis of α -Tocopherol.” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 275, No. 1–2, hal. 247–55.
- Wang, S., Bonrath, W., Pauling, H., dan Kienzle, F. (2000), “The Synthesis of D,L- α -Tocopherol in Supercritical Media.” *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 17, hal. 135–143.
- Wartewig, S. (2003), *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing, Spectroscopic Techniques: An Interactive Course*, Wiley-VCH.
- Wilson, K., dan Lee, A.F. (2013), *Heterogeneous Catalysts for Clean Technology: Spectroscopy, Design, and Monitoring*, edisi 1, Wiley-VCH.
- Woollard, D.C., Bensch, A., Indyk, H., dan McMahon, A. (2016), “Determination of Vitamin A and Vitamin E Esters in Infant Formulae and Fortified Milk Powders by HPLC: Use of Internal Standardisation.” *Food Chemistry*, Vol. 197, Part A, hal. 457–65.
- Wuttke, S., Coman, S.M., Krohnert, J., Jentoft, F.C., dan Kemnitz, E. (2010), “Sol–gel Prepared Nanoscopic Metal Fluorides – a New Class of Tunable Acid–base Catalysts.” *Catalysis Today*, Vol. 152, hal. 2–10.
- Wuttke, Stefan, Coman, S.M., Scholz, G., Kirmse, H., Vimont, A., Daturi, M., Schroeder, S.L.M., dan Kemnitz, E. (2008), “Novel Sol–Gel Synthesis of Acidic MgF₂–x(OH)_x Materials.” *Chemistry - A European Journal*, Vol. 14, No. 36.

- Wuttke, Stefan, Negoï, A., Gheorghe, N., Kuncser, V., Kemnitz, E., Parvulescu, V., dan Coman, S.M. (2012), "Sn-Doped Hydroxylated MgF₂ Catalysts for the Fast and Selective Saccharification of Cellulose to Glucose." *ChemSusChem*, Vol. 5, No. 9,
- Xie, Y.S., Kumar, D., Bodduri, V.D.V., Tarani, P.S., Zhao, B.X., Miao, J.Y., Jang, K., dan Shin, D.S. (2014), "Microwave-Assisted Parallel Synthesis of Benzofuran-2-Carboxamide Derivatives Bearing Anti-Inflammatory, Analgesic and Antipyretic Agents." *Tetrahedron Letters*, Vol. 55, hal. 2796–2800.
- Xing, H., Wang, T., dan Dai, Y. (2009), "Continuous Synthesis of D,l- α -Tocopherol Catalyzed by Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquid in Supercritical Carbon Dioxide." *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 49, No. 1, hal. 52–58.
- Yadav, P., Singh, P., dan Tewari, A.K. (2014), "Design, Synthesis, Docking and Anti-Inflammatory Evaluation of Novel Series of Benzofuran Based Prodrugs." *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 24, No. 10, hal. 2251–55.
- Zhang, X., Zhong, J., Wang, J., Zhang, L., Gao, J., dan Liu, A. (2009), "Catalytic Performance and Characterization of Ni-Doped HZSM-5 Catalysts for Selective Trimerization of N-Butene." *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, No. 7–8, hal. 863–70.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

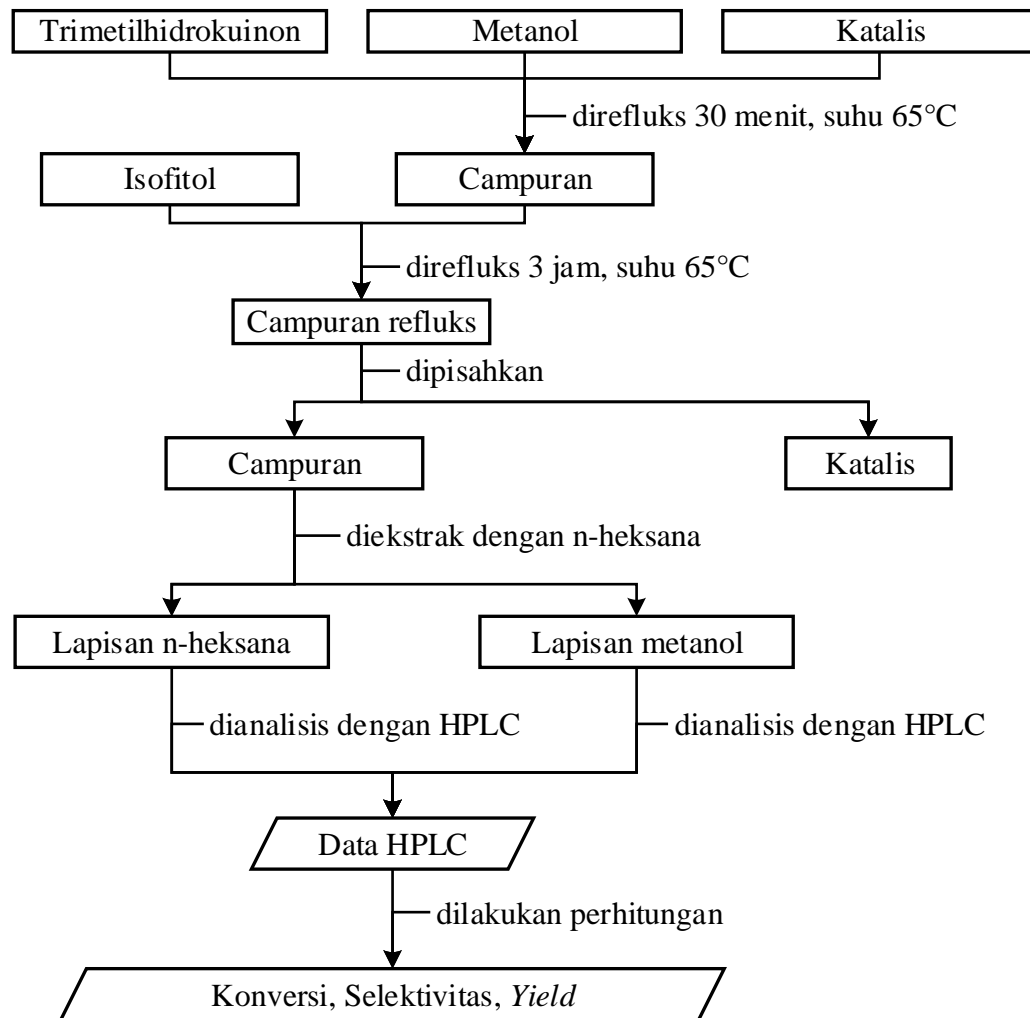
Lampiran A: Skema Kerja

1. Skema Kerja Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$



*Mol doping Cu = 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150

2. Skema Kerja Katalisis Reaksi antara TMHQ dan Isofitol



Lampiran B: Database Powder Diffraction File (PDF)

1. MgF₂

70-2269		Wavelength= 1.54060					C
MgF ₂	2 θ	Int	h	k	l		
Magnesium Fluoride	27.229	999*	1	1	0		
	35.254	173	1	0	1		
	38.888	7	2	0	0		
	40.430	767	1	1	1		
	43.700	247	2	1	0		
	53.489	641	2	1	1		
	56.169	234	2	2	0		
	60.788	144	0	0	2		
	63.517	41	3	1	0		
	64.611	18	2	2	1		
	67.838	101	1	1	2		
	68.078	311	3	0	1		
	71.461	42	3	1	1		
	73.757	9	3	2	0		
	74.549	1	2	0	2		
	77.818	40	2	1	2		
	81.274	4	3	2	1		
	83.483	26	4	0	0		
	86.671	30	4	1	0		
	87.434	80	2	2	2		
	89.847	39	3	3	0		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 1.53 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) Ref: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979) Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136) a: 4.628(5) b: c: 3.045(3) A: C: 0.6580 α : β : γ : Z: 2 mp: Ref: Ibid. Dx: 3.173 Dm: ICSD #: 008121							
Peak height intensity. R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: tP6. Structural reference: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.							



. 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

2. Mg(OH)₂

07-0239		Wavelength= 1.54056					i
Mg(OH) ₂	2 θ	Int	h	k	l		
Magnesium Hydroxide	18.586	90	0	0	1		
	32.839	6	1	0	0		
	38.016	100	1	0	1		
	50.854	55	1	0	2		
Brucite, syn	58.640	35	1	1	0		
	62.073	18	1	1	1		
	66.253	16	1	0	3		
	68.823	2	2	0	0		
	72.030	12	2	0	1		
	80.513	2	0	0	4		
	81.253	10	2	0	2		
	87.099	2	1	1	3		
	89.721	4	1	0	4		
	96.310	6	2	0	3		
	96.808	2	2	1	0		
	99.841	8	2	1	1		
	107.640	2	0	0	5		
	108.302	6	1	1	4		
	109.112	8	2	1	2		
	115.959	4	3	0	0		
	117.690	<1	1	0	5		
	118.283	2	2	0	4		
	119.368	2	3	0	1		
	126.054	6	2	1	3		
	141.620	4	1	1	6		
	156.667	4	2	2	0		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp: Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 1.60 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6, 30 (1956) Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mm (184) a: 3.147 b: c: 4.769 A: C: 1.5154 α : β : γ : Z: 1 mp: Ref: Ibid. Dx: 2.368 Dm: SS/POM: F ₂₈ = 28(0.029 , 32) ω : 1.581 η ω β : 1.581 ω γ : Sign: + 2V: Ref: Ibid. Color: Colorless Pattern taken at 26 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from MgO and water held at 600 C and 20,000 psi for 3 days. Spectroscopic analysis shows (wt.%): Ca <0.1, Ag, Al, B, Fe, Si, Sr, Ti <0.01, Ba, Cr, Cu <0.001, Cd 12 type. Brucite Group, hydroxide Subgroup. PSC: hP5. See ICSD 34401 (PDF 76-687); See ICSD 79031 (PDF 82-2463); See ICSD 75279 (PDF 82-1212); See ICSD 79198 (PDF 83-114). Mwt: 58.32. Volume[CD]: 40.90.							



. 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

3. CuO

74-1021					Wavelength= 1.54060					C				
CuO					2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Copper Oxide					32.690	73	1	1	0	84.121	3	3	1	2
					35.610	343	0	0	2	84.345	27	4	0	0
					35.732	884	1	1	1	87.319	11	2	2	3
					38.927	999*	1	1	1	87.319		4	0	2
					39.228	235	2	0	0	88.512	1	1	1	4
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated					46.496	18	1	1	2	88.512		1	3	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 3.77					49.061	262	2	0	2					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					51.626	12	1	1	2					
Ref: Tunell, G., Posnjak, E., Ksanda, C.J., Z. Kristallogr.,					53.717	94	0	2	0					
Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 90, 120 (1935)					56.974	8	0	2	1					
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)					58.667	126	2	0	2					
a: 4.653(1) b: 3.41(1) c: 5.108(1) A: 1.3645 C: 1.4979					61.864	165	1	1	3					
α :					66.123	124	0	2	2					
β : 99.480(33) γ :					66.744	120	3	1	1					
Z: 4 mp:					66.991	65	3	1	0					
Ref: Ibid.					68.277	73	1	1	3					
Dx: 6.609 Dn: ICSD #: 028715					68.506	131	2	2	0					
Peak height intensity. Cu O type. C.D. Cell: a=5.108,					69.300	4	2	2	1					
b=3.410, c=4.653, β =99.48, a/b =1.4979, c/b =1.3645,					72.224	3	3	1	2					
S.G.=A2/a(15). PSC: mC8. No R value given. At least one TF					72.938	53	3	1	1					
missing. Structural reference: Tunell, G., Posnjak, E., Ksanda,					73.390	3	2	2	1					
C.J., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys.,					75.405	43	0	0	4					
Kristallchem., 90, 120 (1935). Mwt: 79.55. Volume[CD]:					75.698	52	2	2	2					
79.94.					80.153	2	0	2	3					
					80.685	15	2	0	4					
					80.685		1	1	4					
					82.977	31	3	1	3					
					83.583	31	2	2	2					



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Lampiran C: Penentuan Integrasi Puncak Spektra Adsorpsi Piridin-FTIR

1. $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$

 SHIMADZU

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	1446.66	1.953066	0.014531	1448.59	1438.94	18.741353	0.069038
2	1506.46	1.997749	0.079543	1508.38	1500.67	15.106316	0.295025
3	1539.25	1.986109	0.074574	1545.03	1535.39	18.701244	0.279001
4	1558.54	1.960018	0.087973	1560.46	1550.82	18.651343	0.441227

2. $\text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{FOH}$

 SHIMADZU

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	1456.3	2.916567	0.068472	1462.09	1444.73	49.939579	0.5212
2	1510.31	2.897563	0.048874	1514.17	1504.53	27.664716	0.231486
3	1543.1	2.873065	0.035853	1548.89	1539.25	27.526777	0.163571
4	1560.46	2.907952	0.062638	1564.32	1554.68	27.776729	0.325879

Lampiran D: Hasil Analisis Adsorpsi-Desorpsi N₂

1. Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH

ASAP 2020 V4.02 (V4.02 E)

Unit 1

Serial #: 2041

Page 1

Sample: Cu 2.5
Operator: Lab Kimia
Submitter: UNJ
File: C:\2020\DATA\000-074.SMP

Started: 3/10/2016 3:20:11PM	Analysis Adsorptive: N ₂
Completed: 3/10/2016 8:15:08PM	Analysis Bath Temp.: -195.804 °C
Report Time: 3/10/2016 8:15:08PM	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2000 g	Warm Free Space: 27.0412 cm ³ Measured
Cold Free Space: 83.5179 cm ³	Equilibration Interval: 5 s
Ambient Temperature: 22.00 °C	Low Pressure Dose: None
Automatic Degas: Yes	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/P₀ = 0.268291660: 237.6210 m²/g

BET Surface Area: 246.3300 m²/g

t-Plot External Surface Area: 254.5874 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 199.548 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 242.8414 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 163.7004 nm diameter at P/P₀ = 0.988152356: 0.382491 cm³/g

t-Plot micropore volume: -0.006972 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.354355 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.368248 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 6.21104 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 7.1032 nm

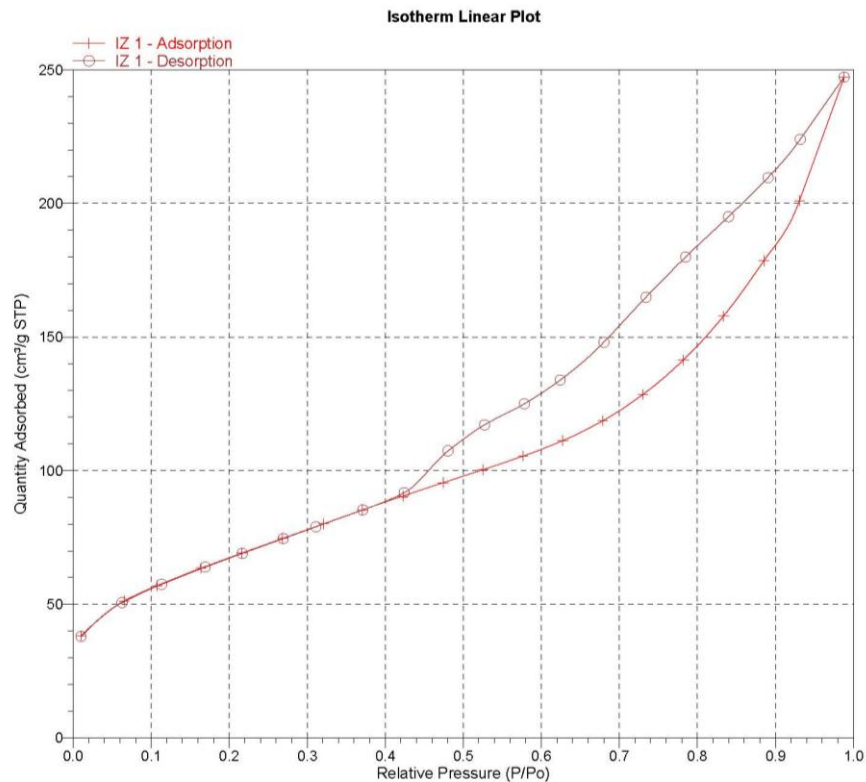
BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 6.0656 nm

Nanoparticle Size

Average Particle Size 24.3576 nm

Mg_{0,975}Cu_{0,025}FOH (lanjutan)

Isotherm Tabular Report				
Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			01:03	758.727112
0.010038775	7.619381	38.1849	01:26	
0.065461716	49.688175	51.2733	01:30	
0.107774793	81.809334	56.9959	01:33	
0.163795178	124.338829	63.5030	01:36	
0.216064713	164.027313	69.1163	01:40	
0.268291660	203.685211	74.5999	01:43	
0.320840607	243.591232	80.0907	01:46	
0.370869716	281.587708	85.2953	01:49	
0.422618388	320.893341	90.5188	01:52	
0.474040534	359.954651	95.4862	01:55	
0.525268740	398.872284	100.3600	01:58	
0.576655948	437.914246	105.4374	02:01	
0.627668608	476.675354	111.2410	02:04	
0.678766372	515.512573	118.6587	02:08	
0.730428414	554.783142	128.5240	02:12	
0.782148934	594.112061	141.3779	02:17	
0.833601185	633.252930	157.8398	02:23	
0.885269153	672.564880	178.5665	02:29	
0.930847569	707.268066	201.0571	02:36	
0.988152356	750.958557	247.2790	02:49	
0.931891990	708.289673	223.9897	02:57	760.207031
0.890626230	676.977295	209.6817	03:02	
0.839687019	638.316406	194.9900	03:08	
			03:10	
0.784948687	596.723511	179.9377	03:16	
0.734258984	558.188843	164.9257	03:22	
0.680070351	516.994263	147.9984	03:29	
0.624096364	474.442444	133.8849	03:35	
0.578040859	439.430725	124.9785	03:40	
0.527064369	400.678040	117.1227	03:44	
0.480467245	365.254578	107.3368	03:51	
0.424223411	322.497620	91.7016	03:58	
0.371029179	282.058990	85.2707	04:02	
0.311043383	236.457367	78.9580	04:06	
0.269292475	204.718033	74.5411	04:10	
0.216575733	164.642395	68.9958	04:14	
0.169122823	128.568359	63.8707	04:18	
0.113517034	86.296448	57.4840	04:22	
0.062616186	47.601265	50.6046	04:27	
0.009996972	7.599769	37.9301	04:40	



2. $\text{Mg}_{0.950}\text{Cu}_{0.050}\text{FOH}$

ASAP 2020 V4.02 (V4.02 E)

Unit 1

Serial #: 2041

Page 1

Sample: Cu 5
Operator: Lab Kimia
Submitter: UNJ
File: C:\2020\DATA\000-075.SMP

Started: 3/11/2016 7:45:10AM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 3/11/2016 12:40:29PM	Analysis Bath Temp.: -195.771 °C
Report Time: 3/11/2016 12:40:29PM	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2000 g	Warm Free Space: 27.1524 cm ³ Measured
Cold Free Space: 83.6323 cm ³	Equilibration Interval: 5 s
Ambient Temperature: 22.00 °C	Low Pressure Dose: None
Automatic Degas: Yes	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.267880226: 292.7142 m²/g

BET Surface Area: 307.3491 m²/g

t-Plot External Surface Area: 344.2133 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 257.585 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 340.4825 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 191.8249 nm diameter at P/Po = 0.989913325: 0.359224 cm³/g

t-Plot micropore volume: -0.023219 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.321937 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.345852 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 4.67513 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.9993 nm

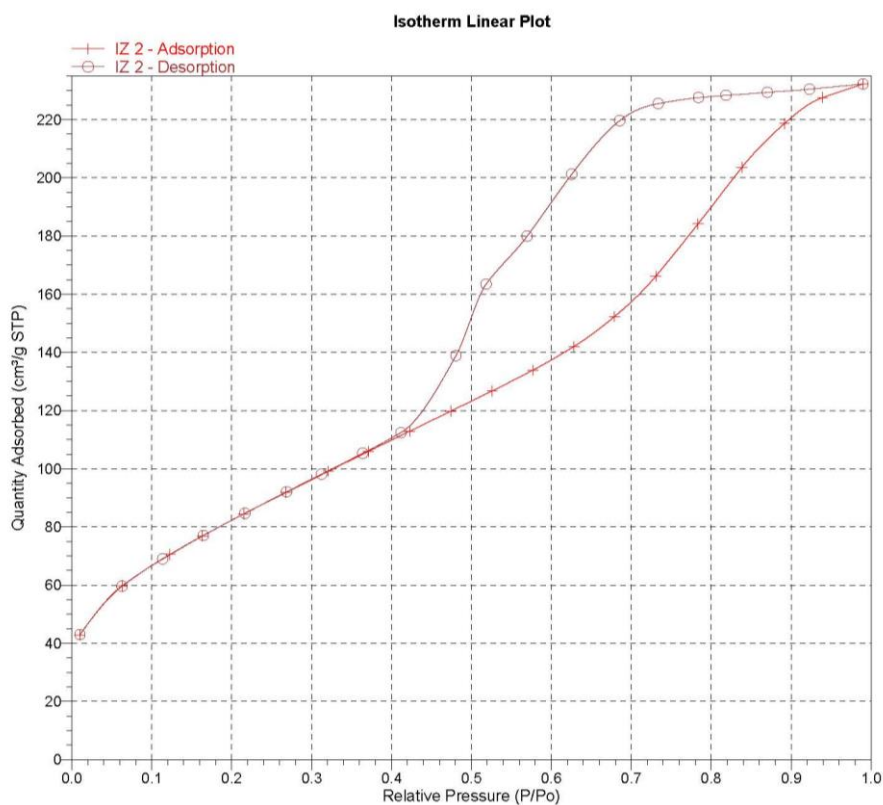
BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 4.0631 nm

Nanoparticle Size

Average Particle Size 19.5218 nm

Mg_{0.950}Cu_{0.050}FOH (lanjutan)

Isotherm Tabular Report				
Relative Pressure (P/P ₀)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			01:02	762.442444
0.010003503	7.627085	42.8695	01:26	
0.063286815	48.252480	59.7972	01:31	
0.122736730	93.579529	70.5509	01:35	
0.163439141	124.612694	76.9169	01:39	
0.215134754	164.027512	84.4539	01:43	
0.267880226	204.242767	91.8445	01:47	
0.320902100	244.668747	99.1291	01:51	
0.371141758	282.973450	105.9473	01:54	
0.422745686	322.318298	112.8623	01:58	
0.474157270	361.516479	119.7565	02:02	
0.525979345	401.027618	126.7136	02:06	
0.577068642	439.980042	133.8866	02:10	
0.628239613	478.994720	142.0185	02:14	
0.679059052	517.741333	152.2739	02:19	
0.730753251	557.154846	166.1878	02:25	
0.783638183	597.476196	184.1397	02:31	
0.838400986	639.229248	203.5418	02:38	
0.891727479	679.887207	218.6436	02:44	
0.939427809	716.255615	227.5557	02:48	
0.989913325	754.747620	232.2368	02:50	
0.922968630	703.706360	230.4518	02:52	
0.870231854	663.497803	229.3482	02:53	
0.818429330	624.001526	228.3306	02:55	
0.784149437	597.865173	227.5397	02:57	
0.733596675	559.321777	225.4920	02:59	
0.685459760	522.620239	219.6595	03:04	
			03:06	762.437439
0.625381501	476.814270	201.2151	03:16	
0.569502813	434.210266	179.8962	03:24	
0.518303724	395.174164	163.4059	03:31	
0.480733483	366.529205	138.8689	03:46	
0.411685129	313.884155	112.3754	03:54	
0.363959445	277.496307	105.2643	03:59	
0.312462841	238.233368	98.1337	04:03	
0.268707890	204.872955	92.0419	04:06	
0.216435775	165.018738	84.6721	04:11	
0.164730653	125.596817	77.0729	04:16	
0.113559252	86.581825	68.9847	04:21	
0.062693127	47.799587	59.5883	04:27	
0.010175612	7.758268	42.9683	04:40	

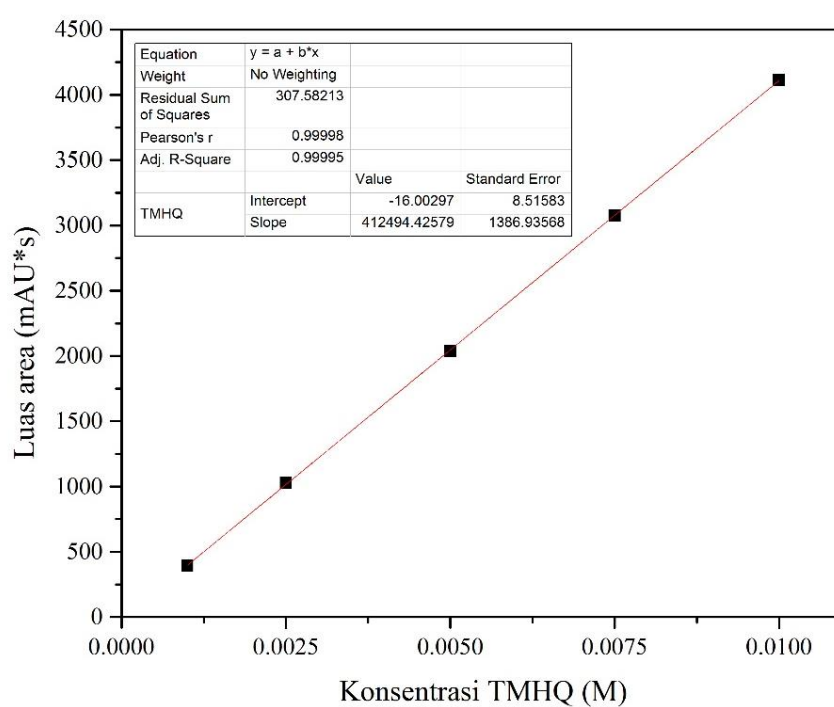


Lampiran E: Hasil Analisis HPLC

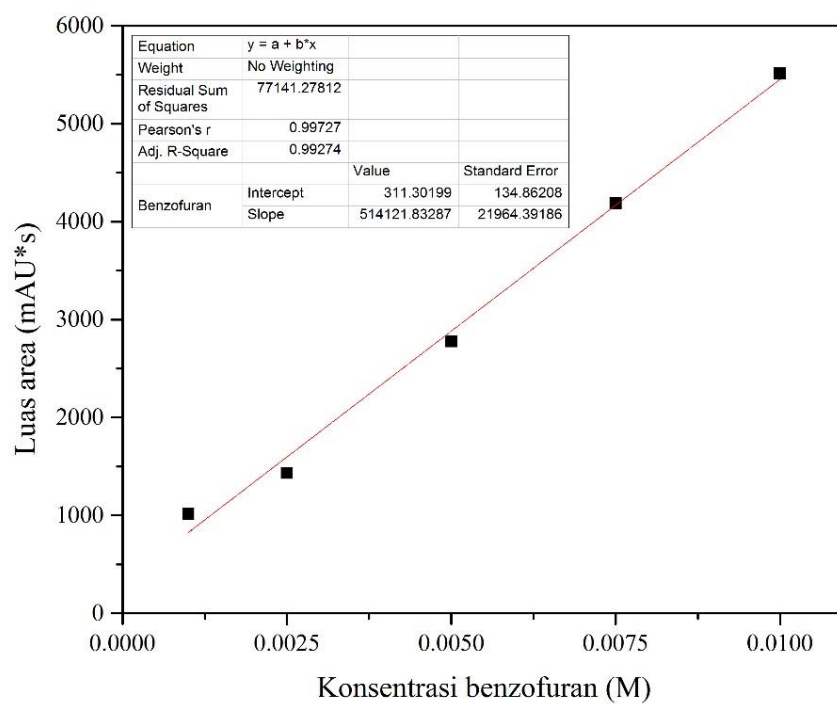
1. Penentuan Kurva Kalibrasi Larutan Standar

Tabel E.1 Hasil analisis larutan standar

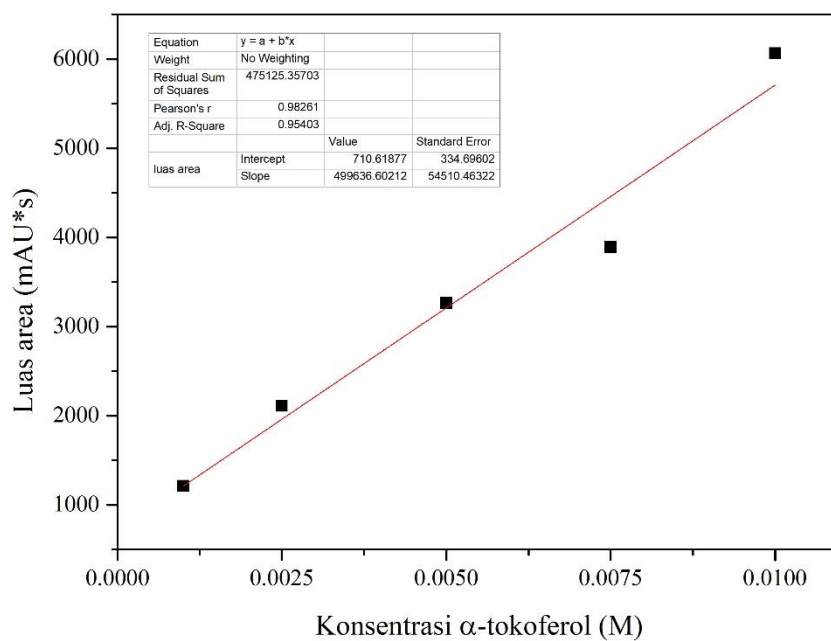
Konsentrasi larutan standar (M)	Luas area (mAU*s)		
	TMHQ	Benzofuran	α -tokoferol
0,0010	391.71445	1014.0165	1210.25537
0,0025	1028.25044	1432.8494	2112.1875
0,0050	2036.91515	2777.52345	3262.93091
0,0075	3074.95845	4188.32902	3892.20337
0,0100	4113.00174	5510.95923	6066.06836



Gambar E.1 Kurva kalibrasi larutan standar TMHQ



Gambar E.2 Kurva kalibrasi larutan standar benzofuran



Gambar E.3 Kurva kalibrasi larutan standar α -tokoferol

2. Contoh Perhitungan Konversi, Selektivitas dan *Yield* pada Katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$

Hasil analisis HPLC terhadap hasil reaksi antara TMHQ dan isofitol dengan katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$ adalah sebagai berikut:

Waktu retensi (menit)	Jenis senyawa	Luas area (mAU*s)		
		Fraksi metanol	Fraksi n-heksana	Total
2,2	TMHQ	998,38	0	998,38
2,7	Benzofuran	1495,42	2597,54	4092,96
9,0	α -tokoferol	0	0	0

a. Konversi TMHQ

Persamaan kurva kalibrasi TMHQ :

$$y = 412494,43x - 16,00$$

Jadi, konsentrasi TMHQ yang tersisa adalah :

$$[\text{TMHQ}_{\text{sisia}}] = \frac{\text{Luas area TMHQ} + 16,00}{412494,43}$$

$$[\text{TMHQ}_{\text{sisia}}] = \frac{998,38 + 16,00}{412494,43}$$

$$[\text{TMHQ}_{\text{sisia}}] = 2,46 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Konsentrasi TMHQ selanjutnya dikonversi ke mol sebagai berikut :

$$\text{mol TMHQ}_{\text{sisia}} = [\text{TMHQ}_{\text{sisia}}] \times \text{volume sampel}$$

$$\text{mol TMHQ}_{\text{sisia}} = 2,46 \times 10^{-3} \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$\text{mol TMHQ}_{\text{sisia}} = 2,46 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Setelah diketahui jumlah TMHQ yang tersisa, konversi TMHQ dihitung sebagai berikut :

$$\text{Konversi} = \frac{\text{mol TMHQ}_{\text{awal}} - \text{mol TMHQ}_{\text{sisia}}}{\text{mol TMHQ}_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

$$\text{Konversi} = \frac{1,16 \times 10^{-4} - 2,46 \times 10^{-5}}{1,16 \times 10^{-4}} \times 100 \%$$

$$\text{Konversi} = 78,80 \%$$

b. Selektivitas Benzofuran

Persamaan kurva kalibrasi Benzofuran :

$$y = 514121,83x + 311,30$$

Jadi, konsentrasi benzofuran yang dihasilkan adalah :

$$[\text{Benzofuran}] = \frac{\text{Luas area benzofuran} - 311,30}{514121,83}$$

$$[\text{Benzofuran}] = \frac{409,96 - 311,30}{514121,83}$$

$$[\text{Benzofuran}] = 6,74 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Konsentrasi benzofuran selanjutnya dikonversi ke mol sebagai berikut :

$$\text{mol Benzofuran} = [\text{Benzofuran}] \times \text{volume sampel}$$

$$\text{mol Benzofuran} = 6,74 \times 10^{-3} \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$\text{mol Benzofuran} = 6,74 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Setelah diketahui jumlah benzofuran yang dihasilkan, selektivitas benzofuran dihitung sebagai berikut :

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{mol produk}}{\text{mol TMHQ}_{\text{awal}} - \text{mol TMHQ}_{\text{sisa}}} \times 100 \%$$

$$\text{Selektivitas benzofuran} = \frac{\text{mol benzofuran}}{\text{mol TMHQ}_{\text{awal}} - \text{mol TMHQ}_{\text{sisa}}} \times 100 \%$$

$$\text{Selektivitas benzofuran} = \frac{6,74 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1,16 \times 10^{-4} - 2,46 \times 10^{-5}} \times 100 \%$$

$$\text{Selektivitas benzofuran} = 73,78 \%$$

c. Yield Benzofuran

Yield benzofuran dihitung dengan persamaan berikut :

$$\text{Yield} = \frac{\text{mol produk}}{\text{mol TMHQ}_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield benzofuran} = \frac{\text{mol benzofuran}}{\text{mol TMHQ}_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield benzofuran} = \frac{6,74 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1,16 \times 10^{-4}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield benzofuran} = 58,14 \%$$

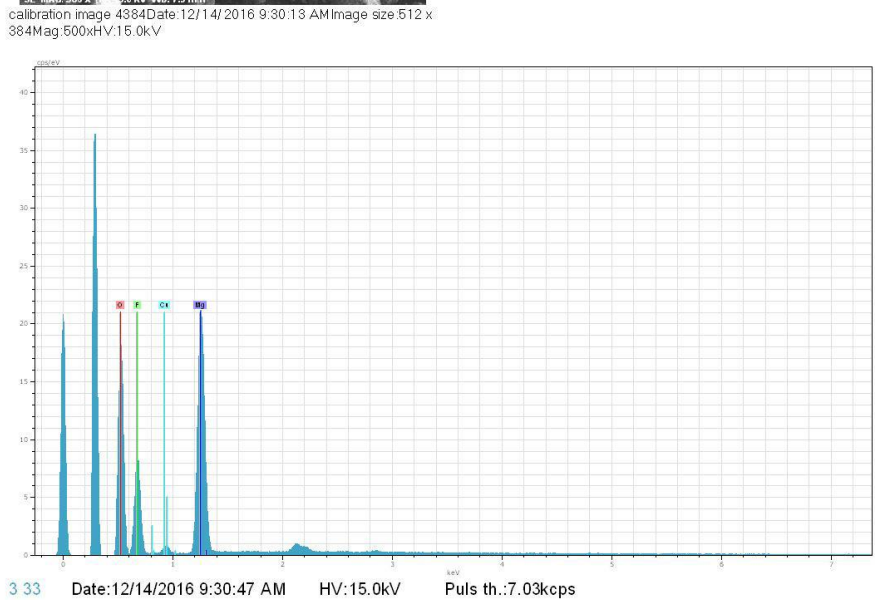
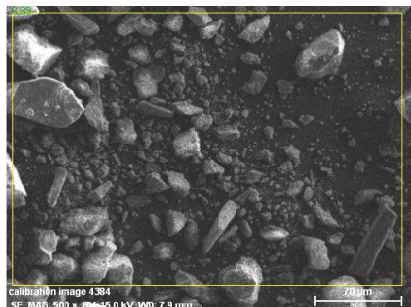
Konversi, selektivitas dan *yield* yang dihasilkan dari katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FOH}$ dengan variasi x yang lain dihitung dengan cara yang sama.

3. Hasil Perhitungan Konversi TMHQ serta Selektivitas dan *Yield* Benzofuran Katalis $Mg_{1-x}Cu_xFOH$

Variasi x	Konversi TMHQ (%)	Selektivitas (%)		<i>Yield</i> (%)	
		Benzofuran	Produk lain	Benzofuran	Produk lain
0	56,00	48,00	52,00	26,88	73,12
0,025	78.80	73.78	26.22	58.14	20.66
0,050	98.35	61.38	38.62	60.37	37.99
0,075	98.10	59.43	40.57	58.30	39.80
0,100	97.88	57.15	42.85	55.94	41.94
0,150	98.18	58.89	41.11	57.82	40.36

Lampiran F: Hasil Karakterisasi SEM-EDX Katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{FOH}$

MgCuFOH



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
F	9	K-series	42.85	45.32	46.52	5.3
O	8	K-series	27.05	28.61	34.88	3.2
Mg	12	K-series	20.23	21.40	17.17	1.1
Cu	29	K-series	4.41	4.67	1.43	0.2
Total:			94.54	100.00	100.00	

12/14/2016

1. Page

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama A. Sirojul Anam Izza Rosyadi. Penulis dilahirkan di Banyuwangi, Jawa Timur pada tanggal 3 Agustus 1991. Penulis menempuh pendidikan formal di TK Khadijah 29 Kebonsari, MI Nurul Ath-Har Kebonsari, SMPN 1 Cluring, dan SMAN 1 Genteng. Penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Universitas Negeri Malang dengan mengambil Jurusan S1 Pendidikan Kimia. Pendidikan magister dilanjutkan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik kelompok katalis heterogen di bawah bimbingan Prof. Dr. rer. nat. Irmira Kris Murwani (irmira@chem.its.ac.id). Selama menempuh pendidikan magister, penulis pernah menjadi asisten praktikum Sintesis Reaksi Senyawa Anorganik selama 1 semester. Penulis juga pernah mengikuti *International Conference on Chemistry, Chemical Process, and Engineering* (IC3PE) 2016 sebagai pemakalah. Penulis dapat dihubungi melalui email izza.rosyadi@gmail.com.